

AUFBAU EINES EXPERIMENTS
ZUR UNTERSUCHUNG DER LUMINESZENZ
VON MOLEKÜLSTRAHLEN UND MESSUNG
DER FLUORESSENZ DES ANTHRACENS
SOWIE EINIGER HETEROCYCLISCHER
VERBINDUNGEN AM MOLEKÜLSTRAHL

von
Werner Mohr
aus Helmbrechts

Erlangen 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548423_0027

AUFBAU EINES EXPERIMENTS ZUR UNTERSUCHUNG DER LUMINESZENZ VON MOLEKÜLSTRAHLEN UND MESSUNG DER FLUORESZENZ DES ANTHRACENS SOWIE EINIGER HETEROCYCLISCHER VERBINDUNGEN AM MOLEKÜLSTRAHL

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Werner Mohr
aus Helmbrechts

Erlangen 1977

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen - Nürnberg.



Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Fiebiger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Nickel, Univ. Würzburg.
3. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Hofmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1977

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Zusammenfassung	VI
Einleitung	1
I. Physikalisch Chemische Ausgangssituation	4
I.1. Überblick über spektroskopische Eigenschaften polyatomarer organischer Moleküle	4
I.2. Ergebnisse aus bisherigen Arbeiten des Lehrstuhls für Angewandte Chemie	9
a) Substanzauswahl	9
b) Arbeitsmethoden	11
c) Ergebnisse aus optischen Untersuchungen an Heterocyclen	12
d) Ergebnisse aus Chemolumineszenzexperimenten	16
e) Folgerungen aus den Messungen	16
II. Überlegungen zur Durchführung von Lumineszenzexperimenten im Physikalischen Institut	19
II.1. Anregungsmechanismen und deren Folgeprozesse	20
II.2. Wahl einer experimentellen Untersuchungsmethode	22
II.3. Abschätzung für die Realisierung eines Fluoreszenzexperiments am Molekülstrahl	26
a) Forderungen, die sich aus der Zielsetzung des Experiments ergeben	26
b) Abschätzung der experimentellen Möglichkeiten	29
c) Spektrale Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts	31
III. Aufbau der Meßapparatur	33
III.1. Gesamtkonzeption der Meßapparatur	33
III.2. Organischer Molekülstrahl	36
a) Theoretische Überlegungen	36
b) Experimentelle Verifikation	45
III.3. Umgebung des Molekülstrahls	49

III.4. Lichtquelle für die Anregung	51
a) Überwachung der Emission der Anregungslichtquelle	53
b) Abstimmung auf eine Laserlinie	54
III.5. Optik und Monochromator	55
a) Optisches System	55
b) Monochromator	59
III.6. Nachweissystem	61
a) Detektor	61
b) Elektronik	68
III.7. Datenausgabe	74
a) Ausgabesystem analoger Meßdaten	74
b) Ausgabesystem digitaler Meßdaten	75
IV. Eichung der Meßapparatur und Normierung der gemessenen Spektren	78
IV.1. Problemstellung	78
IV.2. Kalibrierung der Wellenlängenskala der Meßanordnung	82
a) Überprüfung der Linearität der Wellenlängenskala	82
b) Eichlinien in den Spektren	82
IV.3. Normierung auf einheitliche Intensität des Anregungslichts	83
IV.4. Korrektur des Untergrunds der Spektren	84
a) Korrektur des Dunkelstroms des Detektors	84
b) Korrektur der Streulichtverteilung des Monochromators	85
IV.5. Normierung der Messungen bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems	90
a) Bestimmung der relativen Normierungsfunktion	91
b) Absolute Intensität des gemessenen Fluoreszenzlichts	94

IV.6. Messung des Rayleigh Streulichts eines Molekülstrahls zur Normierung von Fluoreszenzspektren auf einheitliche Teilchenzahldichte des Molekülstrahls, und zur Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems	96
a) Messung des Rayleigh Streulichts an einem Molekülstrahl	97
b) Normierung des Molekülstrahls auf einheitliche Teilchenzahldichte	99
c) Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems für eine feste Wellenlänge	100
d) Bestimmung der relativen Leistung von Laser Emissionslinien durch Streulichtmessungen	101
IV.7. Numerische Verarbeitung der Spektren	102
V. Untersuchungen an einem Anthracenmolekülstrahl und Messung des Fluoreszenzspektrums des Anthracens unter verschiedenen Anregungsbedingungen	106
V.1. Anthracen, eine geeignete apparative Testsubstanz	106
V.2. Fluoreszenzexperimente am Anthracenmolekülstrahl	108
a) Anregung mit der 364 nm UV Linie des Argon Ionenlasers	111
b) Anregung mit der 351 nm UV Linie des Argon Ionenlasers	116
c) Simultane Anregung mit beiden UV Emissionslinien des Argon Ionenlasers	119
d) Simultane Anregung mit beiden UV Emissionslinien des Krypton Ionenlasers	120
V.3. Vorschlag für künftige Experimente am Anthracenmolekülstrahl mit optischer Anregung	122

VI. Messung der Fluoreszenz einiger Heterocyklen	123
VI.1. Erstellung einer repräsentativen Auswahl von Verbindungen für Untersuchungen am Molekülstrahl	123
VI.2. Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl	128
a) Die Fluoreszenz des 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids	130
b) Die Fluoreszenz einiger Methylderivate des 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids.	133
c) Die Fluoreszenz des 2-(4'-Fluorphenyl) benzo (b) thiophen-1,1-dioxids	136
d) Die Fluoreszenz des 2-(4'-Fluorphenyl) -5-methyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids	138
e) Die Fluoreszenz von Chlorderivaten des 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids	139
f) Untersuchungen an 2-(3'-Aminophenyl) -6-amino-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid	142
VI.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen an 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid und dessen Derivaten	143
VII. Konsequenzen aus den bisherigen Experimenten	148
Anhang A: Einzelheiten der Molekülstrahlapparatur	152
A.1. Vakuumsystem	152
A.2. Bestimmung der Eigenschaften der Effusionsquelle und des Molekülstrahls	154
a) Leitwert der Vielfachkapillardüse	154
b) Mittlere Geschwindigkeit der Strahlmoleküle	156

c) Fluß der Vielfachkapillaran-	
ordnung	156
d) Äquivalenter Strahldruck	158
e) Bemerkungen zur Strahldivergenz	159
f) Langzeitkonstanz der Effusions-	
quelle	159
g) Zum Einfluß von Verunreinigungen	160
h) Substanzverbrauch des Molekül-	
strahls	161
 Anhang B.: Überwachung der Emission der Anregungs-	
lichtquelle	162
 Anhang C.: Technische Einzelheiten des optischen	
Systems	163
C.1. Bemerkungen zur Justierung	163
C.2. Fokussierung des Lasers	164
C.3. Abbildungsfehler des optischen	
Systems	165
C.4. Herstellerdaten des verwendeten Nach-	
weissystems	166
 Literaturverzeichnis	168
 Lebenslauf	174

Z U S A M M E N F A S S U N G .

Untersuchungen der Lumineszenz großer organischer Moleküle können einen Beitrag zum Verständnis intra- und intermolekularer Prozesse liefern, wenn es gelingt, aufgelöste Schwingungsstruktur in den Spektren zu messen und Energierelaxation in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern Molekültemperatur, Anregungsenergie und Druck zu beobachten. Mögliche Anregungsprozesse sind optische Absorption, Stoßanregung durch langsame Elektronen sowie photochemische Reaktionen.

Obwohl eine Anzahl heterocyclischer Verbindungen als fluoreszierend bekannt sind, gibt es bislang nur wenig systematische Untersuchungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Struktur und Fluoreszenz der Verbindungen. Aus Untersuchungen in Lösungen sind schwer Aussagen dieser Art zu gewinnen, da Charakteristika der beobachtbaren Fluoreszenz oft vom verwendeten Lösungsmittel abhängen.

Für experimentelle Untersuchungen im Physikalischen Institut stehen zahlreiche fluoreszierende heterocyclische Verbindungen aus Arbeiten des Lehrstuhls für Angewandte Chemie (Prof. Dann) zur Verfügung. Zum anderen erschienen dem Verfasser auch Fluoreszenzuntersuchungen am Anthracenmolekülstrahl erfolgversprechend.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Meßapparatur konzipiert, die optische Anregung und in einer Ausbaustufe Stoßanregung und Chemolumineszenzexperimente an Molekülstrahlen ermöglicht.

Diese Apparatur wurde im Verlauf der Arbeit erstellt. Untersuchungen der spektralen Verteilung des Lumineszenzlichts an Molekülstrahlen stellen, wegen der niedrigen Teilchenzahldichte des Molekülstrahls im zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereich und wegen der geringen Bandbreite des Analysiermonochromators, die zur Auflösung der Vibrationsstruktur erforderlich ist, hohe Anforderungen an ein Experiment. Infolgedessen wurden

im Verlauf der Arbeit verschiedene apparative Eigenschaften, wie Handhabung des Molekülstrahls, Effizienz verschiedener optischer Anregungsmöglichkeiten und Empfindlichkeit unterschiedlicher Nachweissysteme gründlich untersucht. Eine Langzeitkonstanz der Apparatur für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren von 10 h wurde erreicht, Teilchenzahldichten des Molekülstrahls im zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereich von ca. $10^9/\text{mm}^3$ sind möglich, die Nachweisgrenze des Meßsystems beträgt für die Wellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ $(2 \pm 1) \cdot 10^{-15} \text{ W}$ innerhalb der Bandbreite des Analysiermonochromators von $\delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$, bei einem Signal/Rausch Verhältnis $S/R > 10$.

Besonderer Wert mußte auf die Eichung der Meßapparatur, sowie die Normierung der gemessenen Spektren auf einheitliche experimentelle Bedingungen gelegt werden. Zu diesem Zweck wurden apparative Kalibrierfunktionen für eine numerische Korrektur bzw. Normierung der Spektren erstellt.

Zur Optimierung des Molekülstrahls in einem weiten Druck- und Temperaturbereich war eine apparative Testsubstanz notwendig; hierfür wurde Anthracen gewählt. Diese Verbindung war besonders zweckmäßig für Experimente am Molekülstrahl, da auch die Messung aufgelöster Schwingungsstruktur im Fluoreszenzspektrum des Anthracens zu erwarten war. Der Erfolg dieser Experimente konnte im Verlauf der vorliegenden Arbeit durch die erstmalige Messung des Fluoreszenzspektrums eines Anthracenmolekülstrahls dokumentiert werden / 1 /.

In einer Ausbaustufe des Experiments wurden, als Überleitung zu den beabsichtigten Elektronenstoßexperimenten am Molekülstrahl, Experimente an einer Auswahl heterocyclischer Verbindungen vorgenommen. Im Verlauf dieser Messungen gelang es, die Fluoreszenzspektren des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids und einiger Derivate erstmals in der Dampfphase am Molekülstrahl zu messen / 2 /.

In weiteren Messungen wird anzustreben sein, bei der gleichen Auflösung wie bisher, die Statistik der Spektren zu verbessern.

Dies läßt sich im vorliegenden Experiment nicht ohne weiteres durch eine Erhöhung der Meßzeit erreichen, sondern nur durch den Einsatz einer anderen Anregungslichtquelle mit höherer spektraler Strahldichte, bzw. den Ausbau des Experiments auf Stoßanregung z.B. mit langsamen Elektronen, oder aber durch die simultane Aufnahme der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts mit Fourierspektroskopie, was aber im untersuchten Spektralbereich durchaus hohe experimentelle Anforderungen stellen wird.

E I N L E I T U N G .

Erhält ein organisches Molekül, z.B. einer aromatischen Verbindung, oder eines Farbstoffes durch einen photophysikalischen Prozeß, wie Absorption eines Photons, oder durch Stoß eines langsamen Elektrons, oder auch durch einen photochemischen Prozeß, beispielsweise durch eine Reaktion, Energie in der Größe einiger Elektronenvolt zugeführt, so geht es in einen angeregten elektronischen Zustand über. Dieser Anregungszustand hat in den meisten Fällen nur eine sehr kurze Lebensdauer, da die Anregungsenergie durch zahlreiche miteinander konkurrierende photophysikalische Prozesse, wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Konversion in thermische Energie oder Energietransfer, und auch durch photochemische Prozesse, wie Ionisation, Dissoziation, Bildung freier Radikale, Dimerisation oder Eximerenbildung schnell abgegeben wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines bestimmten Desexcitationsprozesses hängt von der Struktur des jeweiligen Moleküls, seiner Temperatur und seiner Umgebung, d.h. seinem physikalischen Zustand ab und wird durch Quantenausbeuten ϕ_i des jeweiligen Prozesses i charakterisiert.

Die Quantenausbeute der Photolumineszenz ist nach Pringsheim / 3 / definiert durch:

$$\phi_{\text{Lum}} = \frac{\text{Zahl der emittierten Lumineszenzphotonen/ s}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen/ s}} \quad (1)$$

Für die Summe der Quantenausbeuten sämtlicher Desexcitationsprozesse eines Systems, die auch alle strahlungslosen Löschprozesse umfaßt (Eigenlöschung, Fremdlöschung), gilt daher:

$$\sum_i \phi_i = 1 \quad (2)$$

Einige der Desexcitationsprozesse sind der direkten experimentellen Beobachtung zugänglich, Lumineszenzspektroskopie ist ein geeignetes Hilfsmittel zur Untersuchung photophysikalischer und photochemischer Primärprozesse an großen organischen Molekülen.

Verschiedene Desexcitationsprozesse sind in der Gasphase bei sehr niedrigem Druck, wenn die Moleküle als "isoliert" (keine Stöße möglich), zu betrachten sind, verboten, experimentell läßt sich diese Situation in einem Molekülstrahl realisieren. Lumineszenzexperimente an organischen Molekülstrahlen können daher einen Beitrag zum Verständnis von intramolekularen Prozessen, d.h. Energierelaxation durch einen intramolekularen Mechanismus, und intermolekularen Energietransferprozessen - z.B. Übergang der Anregungsenergie während eines Stoßprozesses auf ein anderes Molekül - liefern, wenn es gelingt, aufgelöste Schwingungsstruktur in den Spektren, bzw. Energierelaxation eines einzelnen Schwingungszustands in Abhängigkeit von experimentellen Parametern, wie Molekültemperatur, Anregungsenergie und Stoßverbreiterung des Zustands zu beobachten. Ausführliche Erläuterungen zur Theorie der Lumineszenzspektren polyatomarer organischer Moleküle finden sich in einschlägigen Lehrbüchern / 4 - 9 / und Berichten verschiedener Konferenzen über dieses Fachgebiet / 10 - 15 /.

Für die in der vorliegenden Arbeit beabsichtigten experimentellen Untersuchungen im Physikalischen Institut stehen aus Arbeiten des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Lehrstuhl für Angewandte Chemie, eine große Zahl fluoreszierender heterocyclischer Verbindungen zur Verfügung.

Daher ergab sich folgende Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit:

- i) Überblick über die heterocyclischen Verbindungen und deren physikalische Eigenschaften, die aus den Arbeiten des Lehrstuhls für Angewandte Chemie verfügbar sind.
- ii) Erstellung von Arbeitshypothesen für experimentelle Untersuchungen, Konzipierung eines Lumineszenzexperiments, das vielseitige physikalische Untersuchungsmethoden, insbesondere an "isolierten" Molekülen in der Dampfphase gestattet.
- iii) Aufbau der Meßapparatur.
- iv) Eichung der experimentellen Anordnung und Entwicklung von apparativen Normierungsfunktionen für die erforderliche numerische Korrektur von Messungen.
- v) Untersuchungen an einer geeigneten Testsubstanz mit optischer Anregung.
- vi) Durchführung von Experimenten mit optischer Anregung an einer repräsentativen Auswahl heterocyclischer Verbindungen.
- vii) Diskussion von Konsequenzen aus den Messungen dieser Arbeit für den weiteren Ausbau der Experimente, z.B. auch auf andere Anregungsmechanismen.

Natürlich wird es im Sinne der Aufgabenstellung auch erforderlich sein, verschiedene Technologien zu entwickeln, z.B. Handhabung eines organischen Molekülstrahls, Messung sehr geringer Lumineszenzlichtintensitäten, Ausgabe von optischen Spektren für die weitere numerische Verarbeitung usw.

I. Physikalisch Chemische Ausgangssituation.

I.1. Überblick über spektroskopische Eigenschaften polyatomarer organischer Moleküle.

Die heterocyclischen Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, besitzen ein C- Skelett mit konjugierten Doppelbindungen, in das Heteroatome eingebaut sind. Erstreckt sich das konjugierte System über das gesamte Molekül, so gehören die Anregungszustände der π Elektronen dem gesamten Molekül an, das gesamte π Elektronen System bildet den Chromophor, Heteroatome besitzen nicht bindende Orbitale mit $n \rightarrow \pi^*$ Anregungszuständen. Der Grundzustand des π Elektronensystems ist immer ein Singulettzustand S_0 . Die Energien E_{S_1} des ersten angeregten Singulettzustands S_1 liegen für die zu untersuchenden Verbindungen (s.Kap.I.2.a.) zwischen $2,5\text{eV} \leq E_{S_1} < 5\text{eV}$, die Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ machen sich daher durch selektive Absorption im sichtbaren oder im nahen ultravioletten Spektralbereich (UV-A) bemerkbar.

Der Triplettzustand T_1 liegt niedriger, manchmal auch sehr dicht bei S_1 und ist durch optische Übergänge nicht direkt vom Grundzustand S_0 aus erreichbar.

Die σ Elektronen sind verantwortlich für eine einzelne Bindung, soweit eine Anregung nicht zur Dissoziation führt, liegen ihre Anregungsenergien höher, und charakterisieren eine einzelne Bindung innerhalb des Moleküls.

Ein Molekül liegt im Kristall, in Lösung oder im Dampf für eine gegebene Temperatur in den zugehörigen Vibrations- Rotations Unterzuständen des elektronischen Grundzustands vor, deren Besetzung durch den Boltzmann-Faktor geregelt wird. Wird dem Molekül durch Absorption eines Photons Energie zugeführt, so geht es in einen angeregten Zustand über. Beträgt die Photonenenergie einige Elektronenvolt, so ist dieser Anregungszustand ein definierter Vibrations-Rotations Unterzustand des angeregten elektronischen Zustands, im allgemeinen Fall ein Nichtgleichgewichtszustand, ein sogenannter Franck-Condon-Zustand. Der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} hängt vom Franck-Condon-Faktor ab, der durch den Überlapp der Wellenfunktionen der Kernschwingung des Grundzustands $\psi_{0,m}$ und des angeregten Zustands $\psi_{1,n}$ definiert ist.

$$\sigma_{\text{abs}} \sim |\langle \psi_{0,m} | \psi_{1,n} \rangle|^2 \quad (3)$$

Das Absorptionsspektrum ermöglicht somit in einigen Fällen Aussagen über die Rotationsenvelope der Vibrationslinien, zusätzlich wird es den Einfluß der Umgebung zeigen¹, beispielsweise auch den eines Lösungsmittels. Es ermöglicht keine Aussagen zu den spinverbotenen Übergängen.

Ein angeregtes Molekül, das sich in einem Franck-Condon-Zustand befindet, besitzt verschiedene miteinander konkurrierende Möglichkeiten zur Abgabe der Anregungsenergie. Abb.I/1. zeigt das stark vereinfachte Jablonskischema eines Moleküls und mögliche Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen.

¹ Rotationszustände können grundsätzlich nicht aufgelöst werden.
² Im Kristall kann die Kopplung von Molekülen zu einer Aufspaltung von einzelnen Banden in den Spektren führen (Davidov-Splitting).

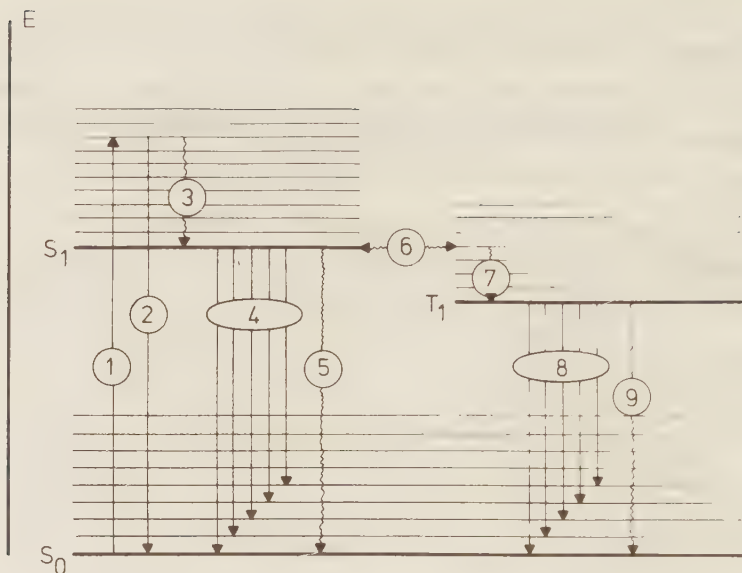


Abb I/1.: Jablonskischema eines Moleküls; Vereinfachungen: Born-Oppenheimer-Näherung; nur eine Vibrationsfrequenz eingezeichnet; Rotationszustände nicht eingezeichnet.

1) Optische Absorption $S_{0o} \rightarrow S_{1n}$, 2) Resonanzfluoreszenz $S_{1n} \rightarrow S_{0o}$, 3) Innere Konversion $S_{1n} \rightarrow S_{1o}$, 4) Fluoreszenz $S_{1o} \rightarrow S_{0m}$, 5) Innere Konversion $S_{1o} \rightarrow S_{0m}$, 6) Reversibler Interkombinationsübergang (Spinumkehr) $S_{1o} \rightleftharpoons T_{1j}$, 7) Innere Konversion $T_{1j} \rightarrow T_{1o}$, 8) Phosphoreszenz $T_{1o} \rightarrow T_{0i}$, 9) Innere Konversion $T_{1o} \rightarrow S_{0k}$. Die strahlungslosen Übergänge wurden als "gewellte" Pfeile eingezeichnet. Nur für Fluoreszenz (4) und Phosphoreszenz (8) wurden mehrere Übergänge eingezeichnet.

Es gibt zwei Arten intramolekularer Desaktivierungsprozesse:

1) Strahlende Prozesse: Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

In den strahlenden Prozessen gilt die adiabatische Born-Oppenheimer-Näherung. Die Intensität der Fluoreszenz"banden" z.B. angegeben durch die Übergangsrate k_{fluor} wird durch ein Franck-Condon-Integral bestimmt:

$$k_{\text{fluor}} \propto |\langle \psi_{\text{ln}} | M | \psi_{\text{om}} \rangle|^2_{\text{el}} |\langle \psi_{\text{ln}} | \psi_{\text{om}} \rangle|^2_{\text{vib}} \quad (4)$$

M ist der Dipoloperator der Strahlung.

Verwendet man den Einsteinkoeffizienten A_{01} , so ergibt sich die Übergangsrate k_{fluor} zu:

$$k_{\text{fluor}} \propto A_{01} \cdot \mathcal{F}_{\text{fluor}} \quad (5)$$

mit dem Franck-Condon-Faktor $\mathcal{F}_{\text{fluor}}$.

ii) Als strahlungslose intramolekulare Prozesse sind innere Konversion und Interkombinationsübergänge zu berücksichtigen.

Daneben können als intermolekulare Relaxationsprozesse (mehrere Moleküle beteiligt), Energiewanderung und Schwingungsrelaxation durch Stoßprozesse auftreten, oder aber photochemische Reaktionen eintreten, oder beispielsweise auch Bildung von Dimeren oder Eximeren.

In sämtlichen strahlungslosen intra- oder intermolekularen Relaxationsprozessen gilt die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr.

Liegt das Molekül in der Dampfphase unter einem sehr niedrigen Druck vor, $P \ll 1$ Torr, so kann Resonanzfluoreszenz, bzw. Emission aus einem bestimmten Vibrationszustand beobachtet werden /16 - 19/. Auch die Messung von Fluoreszenzübergängen von höher angeregten elektronischen Zuständen zum Grundzustand war für große organische Moleküle, z.B. Naphtalin und Benzpyren möglich /20/. Polyatomare nichtlineare Moleküle besitzen außerordentlich viele u.U. gekoppelte Eigenschwingungen (mit N Atomen $3N-6$ unabhängige Normalschwingungen, daher ist ab einer

bestimmten Molekülgröße, für höhere Anregungsenergien eine außerordentlich hohe Zustandsdichte der Schwingungszustände vorhanden, die auch in Dampfexperimenten an "isolierten" Molekülen eine intramolekulare Umverteilung der Vibrationsenergie innerhalb der Eigenschwingungen ermöglicht. Da dies in einer Zeit geschieht ($< 10^{-12} \text{ s}$), die kurz gegenüber der Lebensdauer bezüglich der Emission ($\tau_{\text{Fluor}} \approx 10^{-9} \text{ s}$) ist, führt dies in den beobachtbaren Fluoreszenzspektren zu einer Überlagerung von sehr vielen einzelnen Vibrationsbanden und einer nicht mehr auflösbaren Struktur. Man spricht in diesem Fall vom Verhalten eines großen Moleküls / 21, 22 /. Robinson / 22 / gibt hierfür als Molekülgrenze ("Big Molecule Limit") etwa die Größe von Naphtalin an.

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen, die durch den Druck, die Temperatur und die Anregungsenergie gegeben sind, ist es für einige sogenannte "semikomplexe Moleküle" / 21 / bis zur Größe von Anthracen und entsprechender Heterocyclen - z.B. Karbazol / 23 / - dennoch möglich, eine Vibrationsstruktur in den Spektren zu erkennen, der eine nicht mehr auflösbare spektrale Verteilung überlagert ist. Aussagen zur Natur von Relaxationsprozessen intra- oder intermolekularer Art, erfordern in jedem Fall Untersuchungen bei sehr niedrigem Druck, im stoßfreien Gebiet, d.h. an "isolierten Molekülen".

Es ist beabsichtigt Lumineszenzuntersuchungen mit unterschiedlichen physikalischen Anregungsprozessen, und in späteren Experimenten Chemolumineszenzuntersuchungen an einer Auswahl heterocyclischer Verbindungen vorzunehmen. Daher wird im nächsten Abschnitt eine Übersicht über einige dieser Verbindungen, die für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stehen, gegeben.

I.2. Ergebnisse aus bisherigen Arbeiten des Lehrstuhls für Angewandte Chemie.

In Kap. I.2. wird zunächst eine Übersicht über die am Lehrstuhl für Angewandte Chemie in verschiedenen Arbeiten hergestellten fluoreszierenden heterocyclischen Verbindungen gegeben. Es folgt eine Betrachtung zu den Arbeitsmethoden der bisher durchgeführten optischen Untersuchungen, an die sich ein Überblick über Ergebnisse, sowie Kritik und Bemerkungen zu den Grenzen chemischen Vorgehens anschließen.

a) Substanzauswahl.

Heterocyclische Verbindungen absorbieren häufig im nahen UV und emittieren dann Fluoreszenzlicht im sichtbaren Spektralbereich, woraus die industriellen Anwendungen als optische Aufheller, bzw. Szintillatoren ("Flüssigkeitsszintillatoren") resultieren. Erforderlich für diese praktische Anwendung ist:

- i) Die Lage des Absorptionsmaximums im UV-Spektralbereich,
- ii) eine spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts im nahen UV (UV-A) und kurzwellig sichtbaren Spektralbereich, und
- iii) eine hohe Fluoreszenzausbeute (Def. s. Gl. (1)).
- iv) Daneben gute Löslichkeit und photochemische Beständigkeit für die Szintillatorsubstanzen, sowie zusätzlich
- v) gutes Aufziehvermögen auf Fasern für die optischen Aufheller.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden am Lehrstuhl für Angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Prof. Dann) in zahlreichen Arbeiten /24 - 33/ fluoreszierende heterocyclische Verbindungen dargestellt, und deren Eigenschaften untersucht.

Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß innerhalb der letzten Jahre neue praktische Anwendungsmöglichkeiten für einige dieser Verbindungen durch den Einsatz als Laserfarbstoffe, möglicherweise sogar für Farbstoff-Laser-Emission in der Dampfphase entstanden (s. Kap. VII.).

Die Ausgangssubstanz der Untersuchungen bildete 2-Phenylbenzo(b)thiophen-1,1-dioxid. Ausgangsstruktur aller Untersuchungen ist somit ein ungesättigter heterocyclischer Fünfer-Ring¹. Mit dem Ziel, den Einfluß von unterschiedlichen Ringgliedern in Verbindungen, die als Analoge von 2,4-Cyclopentadien aufgefaßt werden können, sowie von Substituenten auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, besonders im Hinblick auf eine hohe Fluoreszenzausbeute, dieser Verbindungen zu untersuchen, wurden ähnlich gebaute Verbindungen mit kondensierten und konjugierten Ringen hergestellt.

Diese Verbindungen umfassen:

Benzo(b)thiophen, Benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, Benzofuran, Benzpyrrol, Benztriazol, 2,5-Diphenyl-thiophen, 2,5-Diphenyl-thiophen-1,1-dioxid, 2,5-Diphenylfuran, 2,5-Diphenyl-oxazol (POP) , Dibenzothiophen, Dibenzofuran, sowie weitere N - Heterocyclen und diverse Derivate dieser Verbindungen, insbesondere auch Verbindungen mit weiteren kondensierten bzw. konjugierten Ringen. Als Isocyclische ähnlich gebaute Verbindungen wurden Fluoren und Inden, sowie einige ihrer Derivate zu Vergleichszwecken untersucht. Angaben zur Darstellung finden sich in den einzelnen Arbeiten / 24 - 33 /, alle Verbindungen wurden zur Reinigung mehrfach umkristallisiert und chromatographiert, als Reinheitskriterium diente das Absorptionsverhalten. Die in den Fluoreszenzexperimenten der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt (s. Kap. VI.1.).

¹ Formal läßt sich der Thiophen Ring auffassen als ein Benzol-Ring, in dem eine Äthylengruppe durch ein Schwefelatom ersetzt wurde. Thiophen besitzt wie Benzol ein aromatisches Sextett, auf Analogien in den Absorptionsspektren wurde bisweilen hingewiesen.

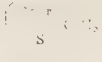
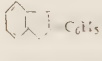
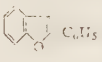
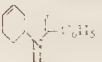
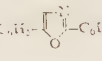
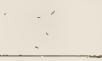
b) Arbeitsmethoden.

Lösungen von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid und ähnlich gebauten Verbindungen wurden in einem Spektralphotometer vermessen, Lösungsmittel waren Methanol und Toluol, die Konzentration betrug 1 bis 10^{-2} mol m⁻³, Konzentrationslöschung trat dann noch nicht ein'. Anregungswellenlänge der Fluoreszenzmessungen war die Hg-Linie mit $\lambda = 313$ nm. Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts wurde punktweise in 500 cm⁻¹ Abständen aufgenommen, die Bandbreite des Analysiermonochromators betrug einige 100 cm⁻¹. Die Korrektur der Fluoreszenzmessungen bezüglich relativer Spektrometerempfindlichkeit erfolgte mit Literaturspektren / 34 /. Der Meßfehler der Fluoreszenzuntersuchungen wurde mit $\pm 10\%$ angegeben, sein wesentlicher Anteil wurde in der Konzentrationsänderung durch Photodimerisation gesehen''. Die Einflüsse verschiedener Lösungsmittel auf die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts, und der Temperatur auf die Quantenausbeute der Fluoreszenz wurden nicht weiter untersucht. Eine Korrektur der Spektren bezüglich Änderungen der Bestrahlungsstärke erschien nicht erforderlich. Selbstabsorption wurde aufgrund des "geringen Überlapps" von Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht berücksichtigt.

' Für diese Konzentration wurde das Anregungslicht vollständig absorbiert, es trat aber noch keine Konzentrationslöschung ein. '' Das Photodimere von 2-(4'-Chlorphenyl)-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid bildete sich bei Aufbewahren mikrokristalliner Substanz am Tageslicht /35/. Es ist schwer löslich und zeigt keine Fluoreszenz. Gezielte Untersuchungen der Photodimerisation ergaben Cyclobutanstrukturen für das Photodimere /27,33/. Aus der zeitlichen Änderung der UV-Absorption monomerer Lösungen wurde die Halbwertszeit des Monomeren zu $\tau_{1/2} = 48$ s bestimmt /27/. Thermische Rückspaltung des Photodimeren in monomere Substanz ließ sich erst bei Temperaturen über 400°C erreichen.

c) Ergebnisse aus optischen Untersuchungen an Heterocyclen.

In der vorliegenden Arbeit soll an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über die optischen Eigenschaften einiger heterocyclischer Verbindungen gegeben werden. Für eingehendere Information wird auf die diversen Arbeiten des Lehrstuhls für Angewandte Chemie /24-33/ sowie Tabellenwerke /36,37,95/ verwiesen. Eine Zusammenfassung einiger Meßdaten findet sich in Tab.I/1.

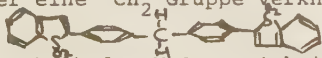
Substanz	Absorption		Fluoreszenz	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\phi_{\text{rel. POP}}$
	nm	$\text{cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$	nm	%
	Lösungsmittel		Lösungsmittel	
	Methanol; 1 mol.m ⁻³		Toluol; 1 mol.m ⁻³	
	333	11200	417	100
	244	28000		
	318	12600	339	
	298	22300	351	11
	256	11300	368	
	328	12700	348	
	313	23800	362	97
	244	7800	377	
	318	17000	330	
	303	28700	345	100
	241	6800	361	
	328	11800	351	
	308	23200	364	93
	244	14300	377	
	303	26300	365	POP
			382	
	300	9400		
	294	5200	316	-
	290	6100		
	297	8900	306	
	281	16200	318	-
	249	19000	328	
	318	1700		
	290	6100	357	9
	280	6800		
	323	2700		
	313	2200	345	4
	286	11000		

Tab.I/1.: Zusammenfassung von Meßdaten aus optischen Untersuchungen an Heterocyclen mit kondensierten und konjugierten Ringen (aus/29/), sowie von 2-Phenyl-inden und Fluoren.

Der Vergleich der relativen Fluoreszenzausbeuten von analog gebildeten Verbindungen zu 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid, bzw. zu 2,5-Diphenyl-thiophen oder zu Dibenzothiophen mit unterschiedlichen Heteroatomen als Ringglieder zeigt mit zunehmend schwereren Heteroatomen bis auf eine Ausnahme stets eine Abnahme der Fluoreszenzausbeuten. Die Ausnahme bildet 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid / 29 /.

Eine Vergrößerung der Moleküle durch Konjugation oder Kondensation weiterer Ringe macht sich, wenn das konjugierte System nicht unterbrochen wird, durch höhere Absorptionsquerschnitte, angegeben als höhere maximale dekadische molare Extinktionskoeffizienten, und in den Fluoreszenzspektren erwartungsgemäß durch eine niederenergetische Verschiebung der gesamten spektralen Verteilung ("bathochrome Verschiebung") und auch durch höhere Fluoreszenzausbeuten der jeweiligen Verbindung bemerkbar'.

' Ein schönes Beispiel für die Unterbrechung des konjugierten Systems - es findet sich in / 27 / - bildet der Vergleich der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts von 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid mit dem Spektrum einer Verbindung aus zwei 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid Molekülen, die über eine CH_2 Gruppe verknüpft sind:



Für beide Verbindungen wurde innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts festgestellt. Da dieser Zusammenhang seinerzeit offenbar nicht weiter interessierte, bietet diese Untersuchung heute eine Kontrollmöglichkeit für die Meßgenauigkeit.

Der Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid mit denen des 2-Phenyl-benzo(b)thiophens zeigt im Detail / 29 /:

Für 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid ergaben Absorptionsmessungen an 10^{-3} molarer Methanollösung ein Absorptionsmaximum bei 3,72 eV, mit dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 11200 \text{ cm}^2 / 10^{-3} \text{ mol}$. Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts dieser Verbindung wurde an 10^{-3} molarer Toluollösung strukturlos gemessen. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums liegt bei der Energie $h\nu = 2,97 \text{ eV}$, die Fluoreszenzausbeute ist innerhalb der Meßgenauigkeit vergleichbar mit der der gewählten Standardlösung von 2-5-Diphenyl-oxazol / 29 /.

Für 2-Phenyl-benzo(b)thiophen wurde für 10^{-3} molare Methanollösung das entsprechende Absorptionsmaximum bei 4,16 eV mit dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 22300 \text{ cm}^2 / 10^{-3} \text{ mol}$ festgestellt. Das Fluoreszenzspektrum der 10^{-3} molaren Toluollösung zeigt eine gewisse Grobstruktur mit drei Banden von ca. 0,1 eV Abstand. Die Fluoreszenzausbeute dieser Verbindung ist jedoch niedrig, und beträgt gegenüber der Standardsubstanz nur $\phi_{\text{rel POP}} = 0,1$.

Der niedrige Extinktionskoeffizient von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid deutet nach Dann u. Nickel / 29 / auf einen langlebigen Anregungszustand dieser Verbindung hin, der auch die hohe Photodimerisation dieser Verbindung, die experimentell festgestellt wurde, erklären kann.

Die Spektren von Derivaten des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids wurden in Lösungen ebenfalls strukturlos gemessen.

Im einzelnen bewirken die σ -Substituenten jeweils gegenüber der Ausgangssubstanz eine geringe niederenergetische Verschiebung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren ("bathochrome Verschiebung") von ca. 0,05 eV für die Monomethyl- und Monohalogenderivate, zusätzlich eine Erhöhung der Fluoreszenzausbeute von ca. 10%, die auf einen induktiven Effekt der Methylgruppe zurückgeführt wurde / 25 /. Für Chlorderivate wurden vergleichbare Fluoreszenzausbeuten wie für die Ausgangssubstanz gemessen, für Brom- und Jodderivate dagegen geringere Ausbeuten, was innerhalb der vorliegenden Arbeit eine Interpretation durch die erhöhte Wahrscheinlichkeit für Interkombinationsübergänge durch die schwereren Atome zuläßt.

Einen starken Einfluß auf die gemessenen Fluoreszenzausbeuten hatte auch die Position der Substituenten. So wurde für Methyl- und Chlorsubstituenten in der 3'-Position eine gegenüber der Ausgangssubstanz erhöhte Fluoreszenzausbeute festgestellt. Für Derivate, in denen durch den Substituenten die Koplanarität von Benzo(b)thiophen und Phenylrest gestört wurde, z.B. 2-Phenyl-3-methyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid oder 2,3-Diphenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid konnte dagegen keine Fluoreszenz gemessen werden / 27 /.

Entsprechende Aussagen bezüglich des Einflusses von Substituenten lassen sich auch für Derivate ähnlich gebauter Verbindungen mit unterschiedlichen Ringgliedern machen, z.B. für Benzofuranderivate. Kriterien zur Erstellung einer repräsentativen Auswahl von Verbindungen für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden in Kap.VI.1. gegeben.

d) Ergebnisse aus Chemolumineszenzexperimenten.

In einer abschließenden Arbeit /30/, wurden Chemolumineszenzexperimente an verschiedenen heterocyclischen Verbindungen durchgeführt.

Als Ausgangssubstanz dieser Untersuchungen wurde 2-Phenylbenzo(b)thiophen-1,1-dioxid genommen, in der Hoffnung, daß dessen hohe Fluoreszenzausbeute auch das Auftreten von Chemolumineszenz begünstigt. Bei der durchgeführten Reaktion gelang es nicht, Chemolumineszenz zu beobachten. Es wurde daher vermutet, daß zwar die Oxidation eintrat, jedoch das Lösungsmittel die freiwerdende Energie aufnahm /30/.

Insbesondere auch aufgrund dieser experimentellen Resultate ist es erforderlich, weitere Untersuchungen im Physikalischen Institut, z.B. durch Experimente in der Dampfphase durchzuführen.

e) Folgerungen aus den Messungen.

In den Arbeiten der Angewandten Chemie wurden an einer Reihe von heterocyclischen Verbindungen systematische Untersuchungen durchgeführt, die den Zusammenhang zwischen Struktur und Fluoreszenz der Verbindungen klären sollten.

Ziel dieser Untersuchungen war es, unter anwendungsorientierten Gesichtspunkten Verbindungen herzustellen, die eine Verwendung als Szintillatoren, bzw. optische Aufheller gestatten.

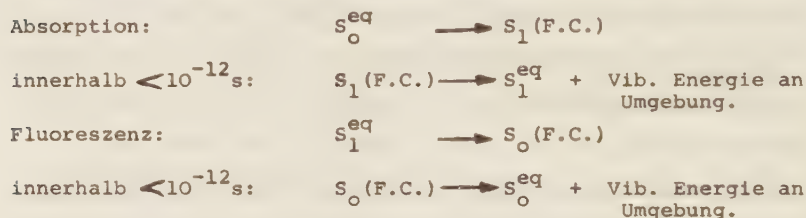
Für den Physiker haben sich die Arbeitshypothesen und die Zielsetzung verschoben. Es ist nicht erforderlich und zweckmäßig außerordentlich viele dieser Verbindungen zu untersuchen, sondern es genügt, die Lumineszenzspektren einer repräsentativen Auswahl von Verbindungen zu studieren. Untersuchungen an einzelnen Verbindungen ermöglichen Aussagen zur energetischen Lage der elektronischen Zustände. Wird zur Anregung ein Laser verwendet, so lassen sich selektiv einzelne Vibrations-Rotations-Unterstufen eines angeregten elektronischen Niveaus bevölkern.

Fluoreszenzmessungen nach dieser definierten Anregung einzelner Vibrations-Rotations-Unterstufen lassen aus einer möglicherweise auflösbaren Vibrationsstruktur der Spektren einen Aufschluß über die Natur innerer Mechanismen, wie z.B. intramolekulare Vibrationsrelaxation der Moleküle erwarten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erlauben gegebenenfalls einen Vergleich mit Rechnungen.

Aus Untersuchungen in Lösungen sind schwer detaillierte Aussagen dieser Art zu erhalten, da die Charakteristika der spektralen Verteilung des Lumineszenzlichts oft vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst werden. Die beobachtbaren photophysikalischen Meßgrößen charakterisieren dann nicht das isolierte Molekül allein, sondern auch die Polarisations- und Dispersionswechselwirkung mit der umgebenden Lösung, oder auch spezifische Wechselwirkungen, wie z.B. Bildung von Elektronen Donator-Akzeptor-Komplexen oder Wasserstoffbrückenassoziationen. Einen guten Überblick über den Einfluß der Lösungsmittel liefert der Beitrag von Liptay in / 10 /.

Das Lösungsmittel bewirkt häufig den Verlust der Vibrationsstruktur in den Fluoreszenzspektren, da die Lösungsmittelrelaxations- und Orientierungszeiten vergleichbar mit der Schwingungsdauer der Vibrationen sind. Der Franck-Condon Zustand (F.C.) ist in Lösung ein sehr kurzlebiger Zustand.

Wird eine Vibrationsstruktur beobachtet, so ist ihre Rotationsenvelope in Lösung gegenüber Messungen im Dampf verändert, da durch die Wechselwirkung mit der Umgebung die Hyperflächen der Potentiellen Energie beeinflusst werden. Fluoreszenzuntersuchungen in Lösung verlaufen nach folgendem Schema:



In Lösungen steht gegenüber dem Dampf grundsätzlich nur ein mittlerer Energiebetrag für die Fluoreszenz zur Verfügung, was zur Stoke'schen Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums einer Lösung gegenüber dem Dampf führt.

Sie läßt sich unter bestimmten Annahmen aus der Lage der Absorptionbanden und den Oszillatorstärken abschätzen.

Eine Beschreibung des kollektiven Einflusses des Lösungsmittels erfolgt mit der Onsager Theorie der Dielektika /39/.

In den beabsichtigten, und in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen experimentellen Untersuchungen im Physikalischen Institut war daher grundsätzlich anzustreben, den Einfluß des Lösungsmittels zu eliminieren.

II. Überlegungen zur Durchführung von Lumineszenzexperimenten im Physikalischen Institut.

In Kap. I. wurden Arbeitshypothesen festgelegt, und das Ziel der Experimente angegeben. Als ein möglicher Ansatz zur Durchführung von Experimenten im Physikalischen Institut ergab sich die Untersuchung der Lumineszenz organischer Moleküle in der Dampfphase, dann sind Einflüsse der Umgebung auf die gemessenen Lumineszenzspektren gering. Bei einem Druck $P < 10^{-3}$ Torr ist die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Stößen wesentlich größer, als die Lebensdauer des angeregten Zustands, daher lassen sich Einflüsse der Umgebung total ausschließen, die Moleküle können als isoliert betrachtet werden. Verwendet man als Anregungslichtquelle einen Laser, so ist die selektive Besetzung einzelner Vibrations-Rotations-Untersubstände eines angeregten Singulett- Zustands möglich. Experimentelle Untersuchungen an isolierten Molekülen ermöglichen daher Aussagen über inter- oder intramolekulare Anteile der Energierelaxation. Viele Experimente werden hierzu am Dampf in statischer Form vorgenommen. Dann kann eine Druckvariation in einzelnen Experimenten durchgeführt werden, oder aber der Partialdruck eines Fremdgases, eines Quenchers, eingestellt werden, und mögliche Einflüsse auf die Quantenausbeute der Photolumineszenz, bzw. die Energierelaxation durch die Stoßverbreiterung einzelner Zustände festgestellt werden / 40,41 /.

Fluoreszenzuntersuchungen an anorganischen Molekülstrahlen wurden bereits 1913 von Dunoyer durchgeführt / 42 /.

Von Robinson wurden erstmals Untersuchungen an organischen Molekülstrahlen vorgeschlagen / 22 /.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick über experimentell mögliche Anregungs- und Desexcitationsprozesse organischer Moleküle in der Dampfphase gegeben. Sodann wird eine spezielle experimentelle Untersuchungsmethode für die vorliegende Arbeit festgelegt, und die Meßgrößen dieses Experiments werden angegeben. Im Anschluß daran werden die Anforderungen diskutiert, die eine erfolgreiche Durchführung dieses Experiments am Dampf ermöglichen.

II.1. Anregungsmechanismen und deren Folgeprozesse.

Dem untersuchten Molekül muß zunächst durch einen physikalischen oder photochemischen Prozeß Energie zugeführt werden. Hierfür sind grundsätzlich verschiedene experimentelle Möglichkeiten gegeben:

i) Optische Anregung (elektrischer Dipolübergang).

Die erforderliche Wellenlänge des Anregungslichts liegt dann, entsprechend dem energetischen Abstand des Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Singulett - Zustands S_1 , im nahen UV. Unmittelbar nach dem Absorptionsprozeß sind Vibrations - Rotations - Unterzustände S_{1n} des angeregten Singulett-Zustands, sogenannte Franck-Condon-Zustände, besetzt.

ii) Stoßanregung durch langsame Elektronen. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt dann dementsprechend einige Elektronenvolt, Untersuchungen sind zwar auch bei höheren Stoßenergien möglich, und ermöglichen dann vernünftigerweise hohe Stromstärken des Elektronenstrahls, jedoch ist dann der zunehmende Einfluß der Ionisation und Dissoziation zu berücksichtigen.

Erreichbare Anregungszustände sind für den Fall der Stoßanregung die Singulett Zustände S_1 ($- S_n$), und wegen des möglichen Drehimpulsübertrags, auch die Triplett Zustände T_1 ($- T_m$), die nach optischer Anregung nur durch Interkombinationsübergänge von angeregten Singulett Zuständen aus erreichbar sind. Anregungsprozesse durch Stoß langsamer Elektronen sind daher besonders zur Untersuchung spinverbotener Übergänge geeignet.

iii) Anregung durch einen Reaktionsprozeß. In Untersuchungen an Molekülstrahlen sind Chemolumineszenzexperimente durch Reaktionen in gekreuzten Strahlen möglich. Solche Experimente wurden mit verschiedenen anorganischen Molekülen (Ba , N_2O , NO_2) bereits durchgeführt / 43,44 /.

Unmittelbar nach dem Anregungsprozeß befinden sich die Moleküle in definierten Vibrations - Rotations Unterzuständen von elektronisch angeregten Singulett- oder Triplett-Zuständen. Der Verbleib der Anregungsenergie wird nun durch miteinander konkurrierende intra- oder intermolekulare Relaxationsprozesse, oder aber mit Strahlung verbundene Prozesse bestimmt, deren Wahrscheinlichkeit durch das jeweilige Übergangsmatrixelement gegeben wird.

Häufig ist man daran interessiert, die spektrale Verteilung des Lumineszenzlichts und die Quantenausbeute der Photolumineszenz zu messen, daraus lassen sich gegebenenfalls Aussagen über strahlungslose Prozesse gewinnen. Ein anderes typisches Experiment ist die Messung von Fluoreszenzabklingzeiten, gegebenenfalls Lebensdauern definierter Anregungszustände. ("Single Vib.-Level Spectroscopy").

Zunächst wird nun die experimentelle Untersuchungsmethode für die vorliegende Arbeit festgelegt.

II.2. Wahl einer experimentellen Untersuchungsmethode.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur erstellt, die Untersuchungen der spektralen Verteilung des Lumineszenzlichts organischer Moleküle in der Dampfphase ermöglicht. In den Experimenten dieser Arbeit ist der Anregungsprozeß die optische Absorption, was gegebenenfalls die selektive Besetzung einzelner Vibrationszustände gestattet. Es ist beabsichtigt, diese Experimente in weiteren Arbeiten durch andere Anregungsmechanismen zu ergänzen.

Untersuchungen an Molekülstrahlen schließen Stöße zwischen Strahlmolekülen definitiv aus, die Experimente werden somit an "isolierten Molekülen" vorgenommen, intermolekulare Stoßrelaxation kann nicht stattfinden. Auch Photodimere und Eximere können in einem Molekülstrahl nicht entstehen. Die Zahl der auftretenden Photozersetzungsprodukte bleibt während eines Experiments im untersuchten Bereich des Molekülstrahls konstant, da sie laufend abgepumpt werden. Somit wird die Meßzeit zur Aufnahme der Spektren durch diese Prozesse nicht eingeschränkt. Ein weiterer, für Untersuchungen an Substanzen mit niedrigem Dampfdruck wesentlicher Vorteil des Molekülstrahls, gegenüber Untersuchungen am statischen Dampf, liegt darin, daß Wandprobleme entfallen. Untersuchungen an Molekülstrahlen sind daher durchaus bei niedrigeren Molekültemperaturen möglich, als in Experimenten an statischen Dämpfen. Nicht zuletzt bieten die Experimente am Molekülstrahl und die Erfahrungen mit seiner Handhabung, auch die wesentliche Grundlage für den weiteren Ausbau der Experimente auf Stoßprozesse.

Die Experimente der vorliegenden Arbeit werden mit optischer Anregung eines Molekülstrahls vorgenommen. Abb.II/1. zeigt das Prinzip des Fluoreszenzexperiments an einem Molekülstrahl. Da das Anregungslicht den Molekülstrahl unter 90° trifft, sind Geschwindigkeitskomponenten des Molekülstrahls in dieser Richtung theoretisch zu vernachlässigen. Daher tritt keine Dopplerverbreiterung auf. Da im Molekülstrahl auch keine Stoßverbreiterung von Zuständen auftritt, ist dieses experimentelle Vorgehen ideal für spektroskopische Untersuchungen. Die Beobachtung des Fluoreszenzlichts erfolgt mit klassischer Spektroskopie. Ein Ausbau auf Fourierspektroskopie ist wünschenswert. Es muß aber betont werden, daß dies im untersuchten Spektralbereich nicht ohne weiteres möglich ist. Die Registrierung der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts geschieht photoelektrisch mit einem Photomultiplier, einem Photonenzählsystem und der Ausgabe der Spektren auf Fernschreiber und Lochstreifen.

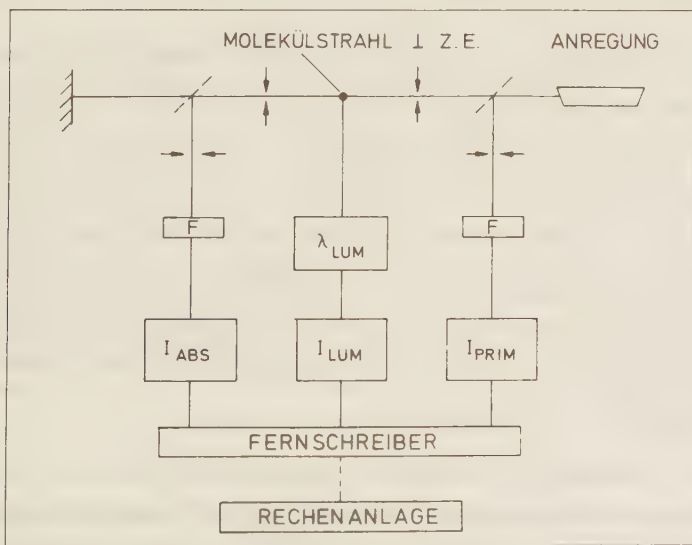


Abb.II/1.: Prinzip des Fluoreszenzexperiments an einem Molekülstrahl.

Die Meßgrößen eines Photolumineszenzexperimentes sind:

- i) Die spektrale Verteilung des Lumineszenzlichts $f(\lambda)$,
- ii) die Polarisierung des Lumineszenzlichts (s. z.B. /4/),
- iii) die Quantenausbeute der Photolumineszenz ϕ_{Lum} (s.Gl.(1)),
- iv) die Lebensdauer von definierten Anregungszuständen .

Die Intensität des Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlichts wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Diese gemessene spektrale Intensitätsverteilung, z.B. des Fluoreszenzlichts $f(\lambda)$, ist durch "instrumentelle" Parameter, wie spektrale Empfindlichkeit etc., möglicherweise aber auch durch Umgebungseinflüsse anderer Moleküle beeinflusst, die sich in Selbstabsorption oder Quenchen des Fluoreszenzlichts bemerkbar machen. Eine Berücksichtigung der rein technischen, instrumentellen Parameter ist immer erforderlich, dies geschieht durch Korrektur bzw. Normierung der gemessenen spektralen Verteilung.

Werden die Messungen am Molekülstrahl durchgeführt, so sind Quenchen der Fluoreszenz durch Stoßprozesse und Reabsorption des Fluoreszenzlichts auszuschließen, eine Korrektur der Selbstabsorption muß nicht vorgenommen werden. Die beobachteten und bezüglich der technischen Parameter korrigierten Meßgrößen, z.B. die bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des eingesetzten Nachweissystems korrigierte spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts $F(\lambda)$, sind dann auch die "wahren" molekularen Größen (Def. s. /4,45/).

Es ist zweckmäßig, die spektrale Quantenverteilung des Lumineszenzlichts $F(\overline{\nu})$ anzugeben, da sich aus ihr in einfacher Weise die Vibrationsstruktur der Spektren, z.B. durch vollständige Kurvenanalyse ermitteln läßt, und das Integral über die spektrale Quantenverteilung des Lumineszenzlichts gemäß Gl.(1)

proportional zur Quantenausbeute der Photolumineszenz ϕ_{Lum} ist.

$$\phi_{\text{Lum}} \sim \int F(\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \quad (6)$$

Häufig genügt es, die relativen Quantenausbeuten der Lumineszenz $\phi_{\text{Lum}}^{\text{rel}}$ zu bestimmen. Dies ist bei konstanten apparativen Parametern durch Vergleich mit der bekannten Quantenausbeute von Eichsubstanzen möglich / 34 /, d.h. Vergleich mit einem definierten "inneren Standard". Messungen der Lebensdauer τ von Anregungszuständen werden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Falls eine gepulste Anregungslichtquelle verfügbar ist, wird dieses Experiment aber mit der hier entworfenen Apparatur bei entsprechender Abänderung der eingesetzten Nachweiselektronik selbstverständlich möglich.

Die Aufgabe, die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts eines Molekülstrahls zu messen, beinhaltet für die vorliegende erste experimentelle Arbeit natürlich auch als wesentlichen Teil, experimentelle Erfahrungen mit der Handhabung eines organischen Molekülstrahls, mit der Messung sehr geringer Fluoreszenzintensitäten, sowie der Datenausgabe, Korrektur und Normierung der gemessenen optischen Spektren zu sammeln, und Fluoreszenzmessungen an experimentellen Testsubstanzen durchzuführen. Im Anschluß an diese Arbeit besteht dann die Möglichkeit des schrittweisen Ausbaus des Experiments auf Elektronenstoß- und Chemolumineszenzexperimente. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, daß die Erweiterungsschritte, insbesondere die Stoßanregung durch langsame Elektronen, relativ unkompliziert an das ursprüngliche Experiment angeschlossen werden können. Allerdings ist ein hoher Zeiteinsatz für die Pionierarbeit erforderlich. Zunächst wird nun eine Abschätzung zur Realisierung eines Fluoreszenzexperiments am Molekülstrahl durchgeführt.

II.3. Abschätzung für die Realisierung eines Fluoreszenz- experiments am Molekülstrahl.

Fluoreszenzuntersuchungen an Molekülstrahlen stellen grundsätzlich hohe Anforderungen an ein Experiment. Dies gilt insbesondere dann, wenn als Strahls substanzen organische Verbindungen mit hohem Molekulargewicht verwendet werden, die innerhalb des Arbeitsbereichs der verwendeten Quelle, keine allzu hohen Teilchenzahldichten im Molekülstrahl ermöglichen werden. Daher war zunächst die Frage zu beantworten, ob die Intensität des am Molekülstrahl entstehenden Fluoreszenzlichts überhaupt ausreicht, um auch als spektrale Verteilung registriert zu werden. Hierzu wurde eine Abschätzung der entscheidenden Parameter des Fluoreszenzexperiments am Molekülstrahl für Anthracen durchgeführt. Diese Verbindung wurde dementsprechend als experimentelle Testsubstanz gewählt (s. Kap. III,IV,V). Es darf davon ausgegangen werden, daß diese Abschätzung auch für die untersuchte Auswahl von Heterocyclen (s. Kap.VI.1.) gilt.

a) Forderungen, die sich aus der Zielsetzung des Experiments ergeben.

In der Überlegung zur Realisierung eines Experiments am Molekülstrahl waren entsprechend der Zielsetzung, Fluoreszenzspektren von Heterocyclen zu messen, der erforderliche Meßbereich der Spektren festzulegen, und die Absorptionsquerschnitte und Fluoreszenzausbeuten der Verbindungen zu berücksichtigen. Die Untersuchung der Vibrationsstruktur der Spektren bzw. des Einsetzens der Vibrationsrelaxation, bedingt eine schmale Bandbreite des Analysiermonochromators und erfordert ein vernünftig hohes Signal/Rausch Verhältnis der Spektren.

Da ab einer bestimmten Molekültemperatur mit dem Einsetzen intramolekularer Vibrationsrelaxation zu rechnen ist, die als eine Folge auch zum Verschwinden der Vibrationsstruktur in den Spektren führt, darf die Temperatur der Moleküle nicht größer als ca. 400 K bis 500 K gewählt werden.

Im einzelnen sind zu berücksichtigen:

i) Erforderlicher Meßbereich zur Aufnahme der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts:

Für die Fluoreszenzmessungen an den in dieser Arbeit untersuchten heterocyclischen Verbindungen und die Testsubstanz Anthracen (s. Kap.V.1. u. VI.1.) wird der Meßbereich von 340 nm bis 470 nm gelegt.

ii) Absorptionsquerschnitte:

Der Absorptionsquerschnitt der Testsubstanz Anthracen

$\sigma_{\text{abs}}(347\text{nm})$ liegt in der Größenordnung von 10 Mbarn /46/.

Die Absorptionsquerschnitte verschiedener Heterocyclen wurden anhand der Absorptionsspektren von gelösten Verbindungen abgeschätzt. Für 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, eine Verbindung, die als Ausgangssubstanz der vorliegenden Untersuchungen an Heterocyclen gewählt wurde (s. Kap.VI.1.), wird aus dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 11200 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol} / 27 /$ der Absorptionsquerschnitt zu $\sigma_{\text{abs}} = 40 \text{ Mbarn}$ abgeschätzt!

iii) Quantenausbeuten:

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz des Anthracendampfs ist bekannt und beträgt

$\phi_{\text{Fluor}}(\text{Anthracen}) = 0,20 / 47 /$.

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid ist anhand der Meßdaten von Lösungen vergleichbar mit der des Anthracens zu erwarten.

'Die Abschätzung des Absorptionsquerschnitts σ erfolgt aus dem dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten gemäß Lambert-Beer.

iv) Erforderliche Auflösung der Spektren:

Experimente am Dampf ermöglichen es in bestimmten Fällen (s. Kap.I. u. II.1.) die Vibrationsstruktur in Fluoreszenzspektren zu erkennen. Die Bandbreite des Analysiermonochromators ist so zu wählen, daß diese dann auch aufgelöst werden kann. Im Fluoreszenzspektrum des Anthracendampfs und verschiedener aromatischer Verbindungen sind, aus Messungen an statischen Dämpfen unter niedrigem Druck, Abstände einzelner Vibrationslinien von $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ($\approx 70 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Halbwertsbreite der Rotationsenvelope von $5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ($\approx 40 \text{ cm}^{-1}$) bekannt / 48-50 /. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Halbwertsbreite mit mindestens fünf Meßpunkten belegt, was eine erforderliche Bandbreite des Analysiermonochromators bzw. eine Breite des Registrierintervalls von ca. 0,1 bis 0,2 nm bedingte.

v) Erforderliches Signal/Rausch Verhältnis der Spektren:

Als Detektor wird ein Photomultiplier eingesetzt, dessen Ausgangspulse mit einem Zählsystem registriert werden. In Experimenten mit sehr niedriger Zählrate wird das Signal/Rausch Verhältnis durch die Statistik des Meßlichts bestimmt. Vernachlässigt man die Zahl der Dunkelpulse des Detektors, so ergibt sich für die Photoelektronen, bzw. die Anodenpulse infolge der Poisson Statistik des Meßlichts ein Signal/Rausch Verhältnis von:

$$S/R = \frac{N_{\text{Signal}}}{\sqrt{N_{\text{Signal}}}} \quad (7)$$

N_{Signal} ist die Pulszahl z.B. eines jeden Registrierintervalls.

Ein Spektrum mit einem Signal/Rausch Verhältnis $S/R \geq 10$

wird als ein "vernünftiges Spektrum" definiert, das die Durchführung einer Vibrationsanalyse erlaubt. Für das Verhältnis

$S/R \geq 10$ sind somit mehr als 100 Signalpulse/Registrierintervall erforderlich.

b) Abschätzung der experimentellen Möglichkeiten.

Für die experimentelle Realisierung einer Meßapparatur, die obigen Erfordernissen genügt, sind im einzelnen zu berücksichtigen: die verfügbare spektrale Intensität innerhalb der erforderlichen Bandbreite des Anregungslichts, die erreichbare Teilchenzahldichte des Molekülstrahls, die Empfindlichkeit des Nachweissystems und die mögliche Gesamtmeßzeit eines Experiments.

i) Verfügbare Intensität und Bandbreite des Anregungslichts:

Liegt die spektrale Bandbreite der Lichtquelle unter

$\Delta(h\nu) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, so ist es möglich, selektiv einzelne Vibrations-Unterzustände des angeregten elektronischen Zustands S_1 zu besetzen. Eine Bestrahlungsstärke des zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereichs des Molekülstrahls von einigen mW / mm^2 ist anzustreben. Eine Lichtquelle mit diesen Eigenschaften ist für einige feste Wellenlängen verfügbar, wenn die UV-Linien eines Krypton- bzw. Argon Ionenlasers für die Anregung verwendet werden. Kommerzielle Geräte erreichen derzeit ca. $10 \text{ mW} / \text{mm}^2$.

ii) Teilchenzahldichte des Molekülstrahls:

Die untersuchten Verbindungen (s. Kap. V., VI.), sind bei Raumtemperatur fest, besitzen Festpunkte mit Temperaturen T_F zwischen $400 \text{ K} \leq T_F \leq 600 \text{ K}$, und Zersetzungstemperaturen von ca. $600 \text{ K} / 55 \%$. Die maximal erreichbaren Dampfdrucke liegen entsprechend einer Abschätzung für ähnlich gebaute Verbindungen / 54 / bei $p_{\text{max}} \leq 5 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$. Zur Erzeugung eines Molekülstrahls mit diesen Strahls-substanzen kann nur eine Effusionsquelle verwendet werden. Teilchenzahldichten n des Molekülstrahls von $n \leq 10^9 / \text{mm}^3$ sind dann realisierbar.

' Der Einsatz eines im UV abstimmbaren Lasers dieser Spezifikation ist eine reine Kostenfrage (s. auch Kap. VII.).

iii) Empfindlichkeit des Nachweissystems:

Für die Abschätzung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems wird die Transmission der Optik zu $T_{\text{opt}} = 0,2$ angenommen. Der Detektor ist ein Photomultiplier, dessen Quantenausbeute der Kathode maximal $\eta_{\text{kath}} = 0,2$ Elektronen/Photon erreichen kann. Die totale Empfindlichkeit η_{total} beträgt infolge von Verlusten (30 - 60% / 51-53 /) durch unvollständige Abbildung im Photomultiplier $\eta_{\text{total}} = 0,1$ Anodenpuls/Photon. In der Elektronik entstehen weitere Signalverluste durch die Lage der unteren Diskriminatorschwelle, die hier mit einem Faktor 0,8 berücksichtigt werden. Insgesamt ergibt diese Abschätzung eine Empfindlichkeit des Nachweissystems von $2 \cdot 10^{-2}$ Ausgangspulse/in das Nachweissystem einfallendes Photon einer Wellenlänge λ innerhalb der Bandbreite $\lambda \pm \delta\lambda/2$ des Analysiermonochromators.

iv) Mögliche Meßzeit zur Aufnahme eines Spektrums:

Die maximal mögliche Meßzeit für die Aufnahme eines Spektrums wird begrenzt durch die Langzeitstabilität der Emission der Anregungslichtquelle, sowie der Teilchenzahldichte des Molekülstrahls und der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems. Entsprechende experimentelle Vorkehrungen gewährleisten Meßzeiten bis zu 10 h. Der Substanzverbrauch des Molekülstrahls bedingt jedoch eine Meßzeitgrenze, da einige Substanzen für die beabsichtigten Experimente nur in Analysenmengen $\ll 1$ Gramm zur Verfügung stehen. Eine Meßzeit für die Aufnahme eines Spektrums von ca. 2 h ist jedoch anzustreben und auch realisierbar. Die gesamte Laufzeit der Experimente an einer Substanz ist jedoch, bedingt durch das Einlaufverhalten der Molekülstrahlquelle und die Durchführung verschiedener Kontrollexperimente am Molekülstrahl, um mindestens einen Faktor 2 größer als die Meßzeit zur Aufnahme eines Spektrums.

c) Spektrale Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts.

Die Meßzeit T jedes einzelnen Registrierintervalls eines Spektrums ergibt sich aus der Gesamtmeßzeit (2 h), dem Meßbereich der spektralen Verteilung (130 nm) und der Bandbreite des Analysiermonochromators (0,1 nm) zu $T = 6$ s. Für das oben geforderte Signal/Rausch Verhältnis $S/R \geq 10$ sind daher am Datenausgang Zählraten $r > 100$ (Signimpulse / 6 s) erforderlich, was anhand der abgeschätzten Empfindlichkeit am Eingang des Nachweissystems ca. 1000 (Fluoreszenzphotonen / s $\cdot \delta\lambda$) innerhalb der Bandbreite $\delta\lambda$ des Analysiermonochromators verlangt. Dies ergibt dann die spektrale Nachweisgrenze $dN / d\Omega \cdot \delta\lambda = 5 \cdot 10^{-16}$ W / $d\Omega \cdot \delta\lambda$, abgeschätzt für das Signal/Rausch Verhältnis $S/R > 10$, die Bandbreite $\delta\lambda = 0,1$ nm und den erfaßten Raumwinkel des Fluoreszenzlichts $d\Omega = 3$ sr, unter Vernachlässigung des Dunkelstroms des Detektors.

Das Meßsystem nimmt nur jeweils den Ausschnitt $\delta\lambda$ der spektralen Verteilung innerhalb der Registrierzeit T auf. Für die Abschätzung der gesamten Intensität des Fluoreszenzlichts wird eine Gleichverteilung des Spektrums innerhalb des Meßbereichs angenommen. Die erforderliche Gesamtintensität an Fluoreszenzlicht ist dann um das Verhältnis Meßbereich/Bandbreite höher, und ergibt (Dunkelstrom des Detektors wird weiterhin vernachlässigt) für das Signal/Rausch Verhältnis $S/R \geq 10$ die Nachweisgrenze $dN / d\Omega = 5 \cdot 10^{-13}$ W / $d\Omega$.

Nun ist nachzuprüfen, ob die erforderliche Gesamtintensität des Fluoreszenzlichts auch tatsächlich am Molekülstrahl entsteht. Entsprechend den obigen Überlegungen gilt für die Intensität des Anregungslichts: Bestrahlungsstärke $I_0 = 10 \text{ mw} / \text{mm}^2$, die Teilchenzahldichte des Molekülstrahls im zur Fluoreszenz beitragenden Volumen $n = 10^9 / \text{mm}^3$, bei einer Größe des Volumens $V = 1 \text{ mm}^3$ und die Strahlsub-
stanz Anthracen mit dem Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{abs}} = 10 \text{ Mbarn}$ und der Fluoreszenzausbeute $\phi_{\text{Fluor}} = 0,2$, für den erfaßten Raumwinkel des Fluoreszenzlichts $d\Omega = 3 \text{ sr}$ dann die Ungleichung:

$$I_0 \cdot n \cdot V \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot \phi_{\text{Fluor}} \geq dN/d\Omega \quad (8)$$

mit $dN/d\Omega = 5 \cdot 10^{-13} \text{ W} / d\Omega$.

Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts, das an einem Molekülstrahl entsteht, kann unter diesen Bedingungen in zeitlich aufeinanderfolgenden Registrierintervallen gemessen werden.

Die Realisierung dieser Apparatur wird in Kap. III. beschrieben.

III. Aufbau der Meßapparatur.

III.1. Gesamtkonzeption der Meßapparatur.

Die in Kap II entworfene Apparatur zur Messung des Fluoreszenzlichts am organischen Molekülstrahl wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellt. Alle bisherigen Experimente wurden mit optischer Anregung der Strahlmoleküle durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten in den in Kap. V und Kap. VI aufgeführten Fluoreszenzmessungen mit einem Argon- bzw. Krypton Ionenlaser als Lichtquellen. Die verwendete experimentelle Anordnung erlaubt derzeit kontinuierliche Fluoreszenzmessungen : kontinuierlicher Teilchenfluß durch ein "Target" (Molekülstrahl), und kontinuierlich arbeitende Anregungslichtquelle (Laser cw-Betrieb), gestattet aber ohne weiteres, bei Betrieb einer gepulsten Lichtquelle und abgeänderter Elektronik, auch die Messung von Fluoreszenzabklingzeiten.

Wird klassische Spektroskopie für die Fluoreszenzmessungen gewählt , dann liegen jeweils sofort Spektren vor, die Aussagen für den weiteren Fortgang der Messungen ermöglichen. Im Anschluß an den gesamten Meßzyklus kann, mit Hilfe von Kalibrierdaten, dann die Auswertung der Spektren stattfinden. Abb III/1 zeigt die schematische Anordnung der Gesamtapparatur zur Messung des Fluoreszenzlichts am Molekülstrahl. Molekülstrahl, Laserstrahl, an seiner Stelle ebenso auch ein Elektronenstrahl bei der Durchführung von Stoßexperimenten, und optische Achse des Nachweissystems bilden drei aufeinander senkrecht stehende Achsen in der Meßkammer.

Ihr Schnittpunkt ist das Zentrum des effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereichs. Die Größe des hiermit festgelegten effektiven Volumens (V_{eff}), wird bestimmt durch die Geometrie des Molekülstrahls und die Querschnittsfläche des Anregungslichts (dieser Bereich wird der Reaktionsbereich, bei der Durchführung von Stoßexperimenten am Molekülstrahl). Das Nachweissystem erfaßt einen vorgegebenen Raumwinkel $d\Omega$ des vom effektiven Volumen emittierten Fluoreszenzlichts, und das Datenausgabesystem registriert die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts.

Es wird erforderlich sein, Fluoreszenzspektren, die mit dieser Apparatur gemessen wurden, auf vergleichbare experimentelle Bedingungen zu bringen (einheitliche Bestrahlungsstärke, einheitliche Teilchenzahldichte des Molekülstrahls im zur Fluoreszenz beitragenden Volumen, einheitliche und konstante spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems). Diese erforderliche Kalibrierung der erstellten Meßapparatur und die Normierung gemessener Spektren bezüglich verschiedener apparativer Einflüsse werden in Kap. IV. behandelt.

Im folgenden in Kap. III.2. mit Kap. III.7. wird detailliert auf die Physik und Technik der einzelnen Bestandteile der Meßapparatur eingegangen: Organischer Molekülstrahl, Umgebung des Molekülstrahls, optische Anregung der Strahlmoleküle, Optik und Analysiermonochromator, Detektor und Elektronik des Nachweissystems und Datenausgabesystem für Spektren und weitere Meßdaten.

Einige technische Einzelheiten der Meßapparatur finden sich im Anhang.

III.2. Organischer Molekülstrahl.

a) Theoretische Überlegungen.

Erforderliche Teilchenzahldichten.

Bei geeigneter Wahl und Geometrie der Strahlquelle läßt sich erreichen, daß das Anregungslicht einen homogenen Molekülstrahl mit einer konstanten Teilchenzahldichte durchsetzt. Die Größe des effektiven Volumens wird dann durch die Querschnittsfläche des Anregungslichts und dessen Laufstrecke durch den Molekülstrahl festgelegt.

Regt man die Lumineszenz der Moleküle des Strahls wie im vorliegenden Experiment optisch an, so entsteht das Fluoreszenzlicht mit einer Fluoreszenzabklingzeit τ von einigen ns aufgrund der niedrigen mittleren Molekülgeschwindigkeit $\bar{v} = 2 \cdot 10^4$ cm/s im Schnittvolumen Laser - Molekülstrahl. Phosphoreszenz ließe sich, in Analogie zu Beam-Foil-Experimenten nach einer größeren Laufstrecke der Moleküle aufnehmen, diese experimentelle Anordnung könnte beispielsweise auch Aussagen über das Zeitverhalten der Lumineszenz ermöglichen.

Das Schnittvolumen Laser - Molekülstrahl wird vom Nachweis-system erfaßt. Die Messung von Spektren erfordert somit genügend hohe Teilchenzahldichten des Molekülstrahls in diesem Volumen. Anforderungen für den Bau einer Quelle mit organischen Verbindungen als Strahlsubstanzen, ergeben sich aus den sehr

niedrigen Dampfdrucken dieser Verbindungen, die bereits innerhalb der Quelle keine hohen Teilchenzahldichten ermöglichen.

Für Anthracen, die apparative Testsubstanz dieser Arbeit (s. Kap. V.1.), wurde die Dampfdruckkurve berechnet / 54 /.

Geht man von einem realisierbaren Arbeitsbereich der Quelle

mit Temperaturen T_Q zwischen $350 \text{ K} \leq T_Q \leq 450 \text{ K}$ aus,

so lassen sich in der Quelle Arbeitsdrucke P_Q von

$10^{-2} \text{ Torr} \leq P_Q \leq 8 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$ erreichen.

Die Dampfdrucke der untersuchten Heterocyclen sind nicht bekannt und ließen sich aus thermischen Gründen auch nicht direkt messen. Für den Bau einer Molekülstrahlquelle genügt es, sie anhand der Dampfdrucke ähnlich gebauter Verbindungen abzuschätzen. Die maximale Temperatur, bei der experimentelle Untersuchungen an diversen heterocyclischen Verbindungen durchgeführt werden können, ist durch deren Zersetzungstemperatur von ca. 600 K /55/ gegeben, was einen erreichbaren Dampfdruck dieser Verbindungen von etwa 0,1Torr bis 0,2Torr ermöglicht. Dieser Druck ist dann der Arbeitsdruck P_Q in der Quelle, die maximal mögliche Teilchenzahldichte in der Quelle beträgt somit $n_{Q,\max} = 10^{16}/\text{cm}^3$.

In der Abschätzung in Kap. II. wurden erreichbare Teilchenzahldichten des Molekülstrahls von $n = 10^9/\text{mm}^3$ angenommen.

Die Quellenanordnung muß derart beschaffen sein, daß sie diese Teilchenzahldichten des Molekülstrahls für die Strahlsubstanzen Anthracen und die untersuchten Heterocyclen ermöglicht. Es wird sich zeigen, daß dies durchaus experimentelle Anforderungen an den Betrieb einer Quelle stellt.

Daher werden im nächsten Abschnitt Konsequenzen diskutiert, die sich für die Realisierung der Quelle aus dem Dampfdruckverlauf ergeben.

Konsequenzen für die Realisierung einer Quelle.

Es werden nun Möglichkeiten zur Realisierung einer Quelle untersucht, mit der sich, für die vorliegenden organischen Verbindungen, die erforderlichen Teilchenzahldichten des Strahls erreichen lassen. Grundlegend für den Bau einer Quelle sind die beiden Fachbücher von Ramsey und Smith / 56,57 /, sowie der Artikel von Anderson et al. / 58 /.

Im einfachsten Fall besteht die Quelle aus einem Substanzbehälter, der sich in einem Vakuumgefäß befindet und eine sehr kleine Öffnung des Durchmessers d und eine verschwindende Dicke $l \rightarrow 0$ besitzt. In Abb.III/2. wird ein Schema dieser Quelle mit der Nomenklatur gegeben.

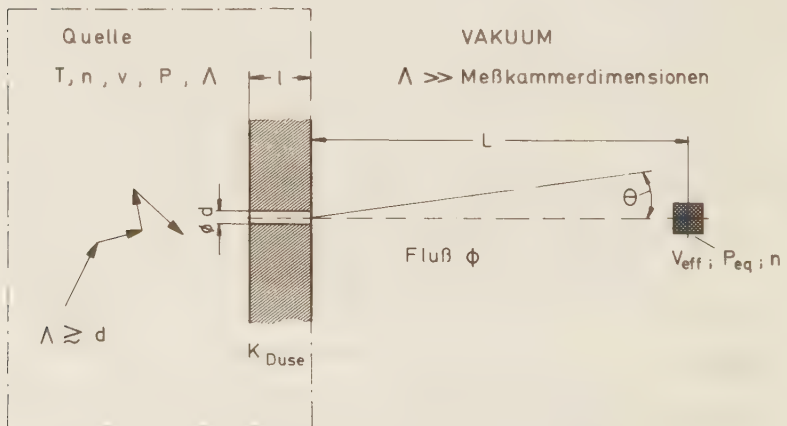


Abb. III/2.: Schema der Effusionsquelle mit Nomenklatur.

Liegt in der Quelle feste Substanz im Gleichgewicht mit dem Dampf vor, so herrscht in ihr der zur Quellentemperatur

T_Q gehörende Dampfdruck P_Q und die Teilchenzahldichte n_Q . Aus ihr errechnet sich die mittlere freie Weglänge Λ_Q in der Quelle gemäß:

$$\Lambda_Q = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n_Q \cdot s^2} \quad (9)$$

s ist der Moleküldurchmesser.

Will man erreichen, daß die Quelle als Effusionsquelle arbeitet, so ist

$$\Lambda_Q > d \text{ (Öffnung)} \quad (10)$$

zu wählen, d.h. die Knudsenzahl $Kn = \Lambda_Q / d > 1$.

Es zeigt sich experimentell, daß auch im Grenzbereich zur hydrodynamischen Strömung, für

$$\Lambda_Q \approx d \text{ (Öffnung)} \quad (11)$$

die Quelle noch vernünftig als Effusionsquelle eingesetzt werden kann.

In Abb. III/3. ist die nach Gl. (9) für Anthracen mit einem Molekülradius von 0,5 nm /47/ berechnete mittlere freie Weglänge Λ in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die mittleren freien Weglängen für die untersuchten Heterocyclen unterscheiden sich für entsprechende Drucke infolge des vergleichbaren Moleküldurchmessers nicht wesentlich von denen des Anthracens. Wählt man einen Öffnungsdurchmesser von $d = 10 \mu\text{m}$, so ist die Effusionsbedingung Gl. (10) für Anthracen bis zu Quellendrucken von $P_Q = 5 \cdot 10^{-1}$ Torr erfüllt. Dieser Druck entspricht einer maximalen Teilchenzahldichte in der Quelle von $n_Q = 10^{16} / \text{cm}^3$.

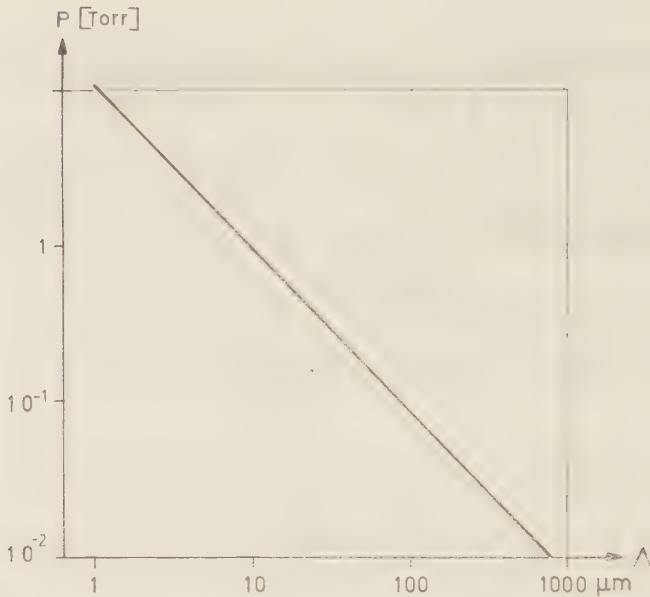


Abb. III/3.: Mittlere freie Weglänge λ des Anthracens in Abhängigkeit vom Druck, berechnet nach Gl. (9), für einen Molekülradius von 0,5 nm / 47 /.

Eine ideale Effusionsquelle besitzt eine Öffnung verschwindender Dicke ($l \rightarrow 0$). Daher ist der Teilchenfluß ϕ' (Moleküle/s), ($'$ soll im folgenden die Größen für die technisch nicht realisierbare, ideal dünnwandige Quelle kennzeichnen), bestimmt durch das Produkt aus Flächenstoßzahl A (Stöße/cm²s):

$$A = 1/4 \cdot n_Q \cdot \bar{v}_Q \quad (12)$$

($\bar{v}_Q$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle mit Masse M in der Quelle: $\bar{v}_Q = \sqrt{8k/\pi M}$),
und der Fläche der Öffnung: $\pi (d/2)^2$:

$$\phi' = 1/4 \cdot n_Q \cdot \bar{v}_Q \cdot \pi \cdot (d/2)^2 \quad (13)$$

Herrscht in der Quelle thermodynamisches Gleichgewicht für die Temperatur T_Q , so besitzen die aus einer ideal dünnwandigen Quelle austretenden Moleküle, an jeder beliebigen Stelle des Strahls, die Maxwell Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in der Quelle:

$$f(v)dv = \sqrt{2/\pi} \left(M/kT_Q \right)^{3/2} \cdot e^{-Mv^2/2kT_Q} \cdot v^2 dv \quad (14)$$

Die aus einer ideal dünnwandigen Quelle ausströmenden Teilchen besitzen bezüglich θ eine $\cos$ - Verteilung (analog zur Streuung, wie Knudsen annahm). Die Strahlintensität I' (Moleküle/mm²·s) in einer Distanz L zur Öffnung und unter einem Winkel θ zur Normalen der Öffnung beträgt daher:

$$I'(\theta, L) = 1/4 \cdot n_Q \bar{v}_Q \cdot (d/2)^2 \cdot \pi \cdot \cos \theta / L^2 \quad (15)$$

dies ergibt eine Teilchenzahldichte des Strahls:

$$n'(\theta, L) = I'(\theta, L) / \bar{v}_Q \quad (16)$$

Eine realisierbare Quelle besitzt eine Öffnung des Durchmessers d und der endlichen Länge l . Bei einem Betrieb als Effusionsquelle muß für die mittlere freie Weglänge innerhalb der Quelle Λ_Q gelten:

$$\Lambda_Q > l \quad (17)$$

dann ist die Quelle weiterhin "ideal", und für den Fluß ϕ durch die Kapillare gilt die Knudsenformel:

$$\phi = K \phi' \quad (18)$$

mit dem Clausingfaktor K .

Der Clausingfaktor K bestimmt sich für eine Kapillare der Länge l und des Durchmessers d , mit $l \gg d$ nach / 59 / zu:

$$K = 4d / 3l \quad (19)$$

Die Gleichung (18) gibt eine gültige Beschreibung des totalen Teilchenflusses bis hin zum Quellendruck P_d für den in Gl. (9) $\Lambda_0 = d$ wird:

$$P_d = kT_Q / (\sqrt{2} \pi s^2 d) \quad (20)$$

Bereits bei Überschreitung des Drucks P_L in der Quelle, für den in Gl. (9) $\Lambda_Q = L$ wird:

$$P_L = kT_Q / (\sqrt{2} \pi s^2 L) \quad (21)$$

sind jedoch Abweichungen der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung von der einer ideal dünnwandigen Effusionsquelle zu erwarten. Realisierbare Anordnungen können die Bedingung $\Lambda_Q \ll L$ nicht erfüllen (vergl. Abb. III/3). Gegenüber der ideal dünnwandigen Effusionsquelle stellt sich eine Häufigkeitsverteilung der Molekülgeschwindigkeiten in Richtung der Flächennormalen der Kapillaren ein. Dieser Richtcharakteristik, die für die vorliegenden Molekülstrahlexperimente sehr wünschenswert ist, wird durch einen Faktor χ Rechnung getragen. Erkauft wird dies allerdings mit Abweichungen von der Maxwellverteilung, verursacht durch Stöße zwischen den Molekülen innerhalb der Kapillare, und Stöße der Strahlmoleküle mit der Wand der Kapillaren, was ein zusätzliches Heizen der Düse erfordert. Der Faktor χ ("Peakingfaktor") wird definiert durch:

$$\chi = \frac{I(\theta = 0^\circ)}{I'(\theta = 0^\circ)} \quad \text{für Kapillare der Länge } L \quad (22)$$

Nur für sehr niedrige Quellendrucke, wenn $\Lambda_Q \ll L$ gilt, ist ein theoretischer Wert für χ von

$$\chi = 1 / K \quad (23)$$

zu erwarten.

Der äquivalente Strahldruck des Molekülstrahls ist der Druck eines Dampfes mit derselben Temperatur, aber nicht gerichteter Bewegung, z.B. definiert über eine Abscheidungsrate. Für gegebene experimentelle Parameter P_Q , d , l , K , die Distanz L zur Kapillarenöffnung und $\theta = 0^\circ$ (Flächennormale der Düse) errechnet sich der Strahldruck zu:

$$P_{eq}(\theta=0^\circ, L) = 1/4 \cdot (d/2L)^2 \cdot P_Q \cdot K \cdot \chi \quad (24)$$

Mit technisch realisierbaren Werten für P_Q , d und l , ergibt sich für eine einzelne Kapillare der Druck $P_{eq} < 10^{-6}$ Torr, mit dementsprechend zu geringen Teilchenzahldichten des Molekülstrahls $n < 10^{-8}/\text{mm}^3$, um die Abschätzung Gl. (8) zu erfüllen und die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts im vorliegenden Experiment messen zu können.

Eine weitere Erhöhung der Teilchenzahldichte des Strahls ist durch Einsatz einer Vielfachkapillarenanordnung mit N Kapillaren der Länge l und des Durchmessers d möglich. Theoretisch läßt sich mit dieser Anordnung der N -fache Fluß und der N -fache Strahldruck gegenüber einer einzelnen Kapillare erzielen:

$$\phi_{(N)} = N \cdot \phi \quad (25)$$

$$P_{eq(N)} = N \cdot P_{eq} \quad (26)$$

Olander u. Jones / 60 / weisen jedoch darauf hin, daß mit der Vielfachkapillarenanordnung nicht der Maximalwert des Faktors χ der Richtcharakteristik einer einzelnen Kapillare aus Gl. (23) erreicht wird. Für Quellendrucke $P_Q \ll P_d$, mit P_d gemäß Gl. (20), wurde in Kapillarenanordnungen der Faktor $\chi = 5$ gemessen / 60 /. Dieser Faktor erlaubt es immerhin, in den Experimenten, die mit optischer Anregung erfolgen, zunächst auf ein differentielles Pumpsystem zu verzichten.

Mit realisierbaren Anordnungen, z.B. $N = 10^3$ Kapillaren, lassen sich Strahldrucke $P_{eq,N}$ von maximal einigen 10^{-4} Torr erreichen, denen Teilchenzahldichten des Strahls $n \approx 10^9 / \text{mm}^3$ entsprechen, was dann eine erfolgreiche Durchführung von Fluoreszenzexperimenten am Strahl, entsprechend Kap. II. Gl. (8) ermöglicht.

Für die Fluoreszenzuntersuchungen ist es wünschenswert, die Temperatur der Strahlmoleküle niedrig zu halten, da die Besetzung der Vibrationsunterzustände entsprechend dem Boltzmannfaktor von ihr abhängt. An dieser Stelle muß bei Betrieb einer Effusionsquelle mit den vorliegenden Strahlsubstanzen ein Kompromiß eingegangen werden. Die Quellenanordnung erlaubt es jedoch, die erforderlichen Teilchenzahldichten des Strahls (vergl. Abschätzung Gl. (8)) für Anthracen, bei Arbeitstemperaturen der Quelle $T_Q \approx 100^\circ\text{C}$ zu erreichen. Die Temperatur der Strahlmoleküle ist (nach / 60 /) immer vergleichbar mit T_Q . Für die, gemäß der Effusionsbedingung (Gl. (9)) maximal möglichen Quellendrucke wird die Temperatur der Strahlmoleküle $T_{eq} = 1,05 \cdot T_Q$.

b) Experimentelle Verifikation.

Zur Realisierung des Molekülstrahls wurde eine Effusionsquelle in einer Vakuumkammer (s. Kap. III.3. und A.1.) gebaut. Es ist außerordentlich wichtig, stabile Betriebsbedingungen zB. Druck und Temperatur der Quelle zu erreichen, um Schwankungen der Teilchenzahldichte des Strahls während eines Experiments gering zu halten. Dies wurde durch eine entsprechende Konstruktion der Quelle erreicht. Abb. III/4. zeigt die schematische Anordnung der verwendeten Molekülstrahlquelle. Sie besteht aus dem Quellenbereich Q innerhalb der Vakuumkammer und aus dem Einfüllsystem E außerhalb des Vakuumsystems. Die einzelnen Teile der Anordnung sind mit Miniatur Schneidenflanschen mit Metaldichtungen verbunden.

Im Substanzbehälter befindet sich nach dem Einfüllen mikrokristalline Substanz im Gleichgewicht mit dem Dampf. Für den Betrieb der Quelle wird die Temperatur des Einfüllsystems T_E höher als die des Quellenbereichs T_Q gewählt: $T_E > T_Q$. Dies wird mit einer Heizwicklung erreicht. Dann herrscht im Quellenraum, solange im Einfüllsystem feste Substanz im Überschuß vorhanden ist, der zur Temperatur des Quellenbereichs T_Q gehörende Dampfdruck P_Q . Da die Teilchenzahldichte des Molekülstrahls durch den Druck P_Q des Quellenraums bestimmt wird, ist es erforderlich, die Temperatur des Quellenraums T_Q sehr gut stabil zu halten. Die Temperatur des Quellenraums wurde aus diesem Grund mit einem Wärmeträgerkreislauf¹ eingestellt, der eine Regelbreite um die Solltemperatur von

¹ Lauda Nochttemperaturthermostat.

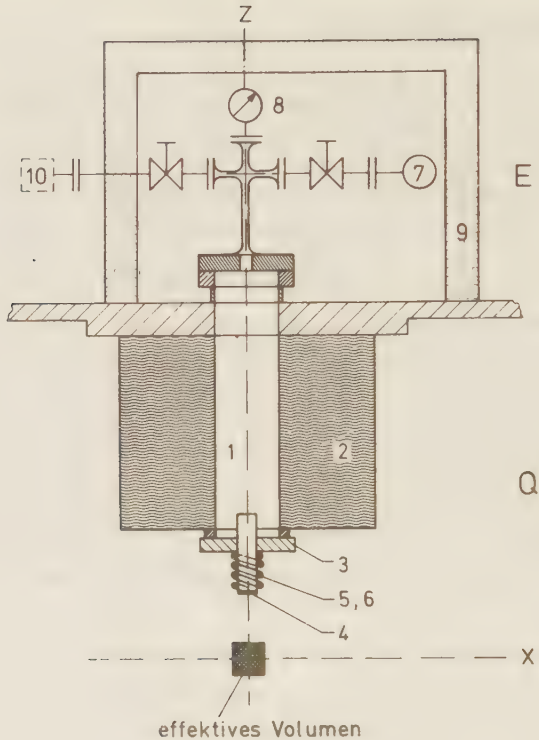


Abb.III/4.: Schema der Quellenanordnung.

Q Quellenbereich, E Einfüllsystem.

1) Quellenraum

2) Wärmeträger der die Temperatur T_Q festlegt

3) Düsenrohr auf Miniatur Schneidenflansch

4) Vielfachkapillarplatte, angesintert

5) Heizwicklung der Düse, legt Temperatur T_D fest

6) Thermoelement zur Messung von T_D

7) Substanzbehälter

8) Möglichkeit einer Druckmessung (Kapazitätsmanometer)

9) Heizwicklung des Einfüllsystems, legt die Temperatur T_E fest.

10) Zusätzliche Pumpmöglichkeit.

$\Delta T_Q = \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ besitzt. Dem Dampfdruckverlauf entsprechend führt dies zu errechneten Strahldichteschwankungen von $\Delta n/\bar{n} < 1\%$. Der Einfluß dieser Strahldichteschwankungen ist in den Fluoreszenzspektren nicht meßbar, da er klein gegenüber anderen Einflüssen ist (s. Kap.IV.).

Die verwendeten Düsen sind Vielfachkapillaranordnungen aus Quarz' mit folgenden Spezifikationen:

Gesamtdurchmesser: $1/4 \text{ "}$.

Offene Fläche: 50%.

Plattendicke $\Leftarrow$ Kapillarenlänge: $L = 0,075 \text{ "}$.

Kapillarendurchmesser: $d = 25 \text{ }\mu\text{m}$ und $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$

Die Quarzplatten sind auf ein dünnwandiges Kovar Rohr gesintert, dadurch konnte die Anordnung an einen Schneidenflansch geschweißt werden. Dies ermöglicht dann ein einfaches Austauschen zum Reinigen der Düse im Ultraschallbad. Die Düse wurde mit einer Heizwicklung eines Miniaturheizleiters versehen, die es gestattet, ihre Temperatur T_D höher als die Temperatur des Quellenbereichs T_Q einzustellen. Dies war erforderlich, um ein Zusetzen der Düse durch Kondensation der Strahlsubstanz zu verhindern. Die zusätzliche Düsenheizung erhöht allerdings die mittlere Temperatur der Strahlmoleküle, was aber in den Fluoreszenzexperimenten zunächst nicht stört.

'Multichannel Array, Bendix Mosaic Corporation,
Sturbridge, Mass., USA.

Betriebsdaten der Quelle.

Die Arbeitstemperatur der Quelle T_Q lag zwischen $15^\circ\text{C} \leq T_Q \leq 230^\circ\text{C}$, ihr entsprach ein Arbeitsdruck P_Q der Quelle von $P_Q \leq 5 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$; für Anthracen ist ein höherer Druck erreichbar. Die im vorliegenden Experiment verfügbare spektrale Intensität des Anregungslichts von ca. 3 mW/mm^2 erforderte einen Kompromiß bezüglich der Lage des effektiven Volumens. Legt man es verhältnismäßig dicht vor die Öffnung der Düse (ca. 10 mm), so läßt sich eine Teilchenzahldichte des Strahls $n \approx 10^9/\text{mm}^3$ erreichen, was eine erfolgreiche Durchführung von Fluoreszenzexperimenten am Strahl ermöglichte.

Einzelheiten zur Bestimmung der Molekülstrahleigenschaften finden sich im Anhang A.2.: Leitwert der Vielfachkapillardüse, mittlere Geschwindigkeit der Strahlmoleküle, Fluß der Vielfachkapillaranordnung, Strahldruck und Strahldivergenz. Dort werden auch Angaben zur Langzeitkonstanz der Quellenanordnung, zum Einfluß von Verunreinigungen auf die Messungen, sowie zum Substanzverbrauch des Molekülstrahls gemacht.

III.3. Umgebung des Molekülstrahls.

Die Anforderungen, die bei Betrieb eines Molekülstrahls an dessen Umgebung, d.h. an die Vakuumapparatur gestellt werden müssen, betreffen den Arbeitsdruck in der Meßkammer, die Zusammensetzung des Restgases, und wegen der Untersuchungen an Substanzen mit sehr niedrigen Dampfdrucken, insbesondere auch thermische Eigenschaften der Vakuumapparatur. Sie lassen sich in mehreren Bedingungen formulieren:

i) Bei Betrieb eines Molekülstrahls muß der Arbeitsdruck in der Vakuumkammer derart niedrig sein, daß für die mittlere freie Weglänge des Restgases (Λ_{Restgas}) gilt:

$$\Lambda_{\text{Restgas}} \gg \text{Dimensionen der Meßkammer.} \quad (27)$$

Dann laufen fast alle Strahlmoleküle ohne Stöße bis zur Wand der Meßkammer. Diese Bedingung ist bereits erfüllt, wenn Hochvakuum in der Meßkammer herrscht. Will man Fluoreszenzlicht von isolierten Molekülen beobachten, so ist folgende Bedingung zwischen der mittleren Stoßzeit ($\tau_{\text{Stoß}}$) und der Fluoreszenzabklingzeit τ_{Fl} zu beachten:

$$\tau_{\text{Stoß}} \gg \tau_{\text{Fl}} \quad (28)$$

Diese Bedingung ist bei Beachtung von Gl. (27) immer erfüllt und ein Einfluß von Molekülen des Restgases auf die Fluoreszenzspektren somit auszuschließen.

ii) Das Saugvermögen der Pumpe muß groß genug sein, um den anfallenden Fluß pumpen zu können, ohne daß der Druck in der Meßkammer allzusehr ansteigt.

Dies stellt für den Betrieb einer Effusionsquelle mit einem Leitwert $\mathcal{L} \approx 10 \text{ cm}^3/\text{s}$ keine hohen Anforderungen an das Pumpsystem (s. Anhang A.).

iii) Das Restgas in der Meßkammer darf keine weiteren organischen Bestandteile enthalten.

iv) Die Meßkammer, wie auch sämtliche apparativen Teile in der Umgebung des Molekülstrahls: Spiegel, Spiegelhalterung und der Tubus mit der Optik des Nachweisystems, müssen ausheizbar sein. Auch während der Messungen ist eine Temperatur der Meßkammer von ca. 250°C erforderlich, die eine Kondensation von Strahlmolekülen in der Umgebung des Molekülstrahls definitiv verhindert. Die Fenster der Meßkammer müssen neben den erforderlichen optischen Eigenschaften, diesen thermischen Bedingungen ebenfalls genügen.

Am einfachsten ließen sich alle Bedingungen durch die Verwendung eines Ultrahochvakuumsystems mit einer Turbomolekularpumpe, Schneidenflanschen mit Metalledichtungen und 400°C Technik erfüllen, das einen Enddruck in der Meßkammer von $(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht, und bei Betrieb des Molekülstrahls, bei heißer Kammerwand, einen Arbeitsdruck in der Kammer von $< 10^{-6}$ Torr ermöglicht. Dieses Ultrahochvakuumssystem wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit aufgebaut. Die Meßkammerfenster sind aus synthetischem Saphir und können während der Messungen auf Temperaturen von ca. 400°C gehalten werden. Einzelheiten der Ultrahochvakuumanordnung finden sich im Anhang A.1.

III.4. Lichtquelle für die Anregung.

In der Abschätzung zur Realisierung des Experiments wurden zwei Bedingungen an die Wahl einer Lichtquelle für die Anregung gestellt:

i) Eine Intensität des Anregungslichts (Bestrahlungsstärke) von $10 \text{ mW} / \text{mm}^2$ ist erforderlich, und

ii) die spektrale Bandbreite des Anregungslichts darf nicht größer als ca. 10^{-3} eV entsprechend 20 cm^{-1} sein, dann ist die Besetzung einzelner Vibrations Unterzustände des elektronisch angeregten Zustands möglich.

Von der meßtechnischen Seite her stellt sich eine dritte Bedingung, die in der Abschätzung nicht berücksichtigt wurde:

iii) Die Anregungslichtquelle darf nur geringes Streulicht in der Meßkammer verursachen.

Die in den ersten beiden Bedingungen geforderte Intensität läßt sich am Ort des Molekülstrahls mit einer Xenon Hochdruckbogenlampe erreichen, wenn man eine geeignete Optik und Filter verwendet, deren Bandbreite dann allerdings nicht sehr schmal gewählt werden darf. Der Einsatz eines Lasers als Anregungslichtquelle hat, neben der wesentlich höheren spektralen Intensität den Vorteil, daß Eigenschaften des optischen Systems, die ein hohes apparatives Streulicht verursachen (Abbildungsfehler des Kondensors, Verlauf von Filterkanten etc.), zum Teil wegfallen.

Dies zeigte sich in den mit einer Xenon Hochdruckbogenlampe', einem Eigenbau Doppelkondensor'', und verschiedenen Filtern''' vorgenommenen Experimenten. Die mit dieser Anordnung erzielte Bestrahlungsstärke des Molekülstrahls reichte nicht aus, um Fluoreszenzspektren am Molekülstrahl zu messen, jedoch konnten mit dieser Anordnung Fluoreszenzspektren von Festkörpern'''' gemessen werden, was eine vorläufige Eichung des Spektrometerarms ermöglichte.

Als Lichtquelle in den am Molekülstrahl durchgeführten Fluoreszenzmessungen wurde zuerst ein Krypton Ionenlaser''''', und in weiteren Messungen ein Argon Ionenlaser'''''' verwendet. Bei Betrieb mit Breitband UV - Spiegeln emittiert der Krypton Ionenlaser im nahen UV mit zwei Wellenlängen $\lambda = 350,742 \text{ nm}$ und $\lambda = 356,432 \text{ nm}$, mit einer Leistung von maximal 40 mW für beide Linien, und der Argon Ionenlaser mit den beiden Wellenlängen $\lambda = 351,112 \text{ nm}$ und $\lambda = 363,789 \text{ nm}$ mit maximal 20 mW für beide Linien. Der Durchmesser des Laserstrahls an den $1/e^2$ Punkten beträgt ca. 1 mm, der Durchmesser des Laserstrahls ist somit kleiner als der Durchmesser des Molekülstrahls und bestimmt daher die Größe des Fluoreszenzlicht emittierenden Volumens. In der eingesetzten experimentellen Anordnung durchsetzt der Laser näherungsweise einen homogenen Molekülstrahl (vergl. Effusionsquelle Kap. III.2.).

' Osram, München XBO 900 W.

'' Suprasil Linsen, $f = 14 \text{ cm}$, Öffnungsverhältnis $f/2,8$.

'''Schott Breitband UV Filter und Balzers Metall Interferenz-Filter.

''''Anthracen Einkristall, freundlicherweise für diese Messungen zur Verfügung gestellt von der Firma Friesseke und Höpfner, Erlangen; Mikrokristalline Pulver von Anthracen, p-Terphenyl und 2,5-Diphenyl-oxazol (POP).

''''''Spectra Physics, Mountain View, Cal.,USA, Model 165 Ion laser.

a) Überwachung der Emission der Anregungslichtquelle.

Die gemessenen Spektren müssen auf einheitliche Intensität der Anregungslichtquelle gebracht werden. Hierfür gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die gleichzeitig verwendet wurden:

- i) Verwendung einer Stabilisierungsschaltung für die Anregungslichtquelle.
- ii) Überwachung der Emission der Anregungslichtquelle und entsprechende Korrektur von Schwankungen, entweder sofort während der Experimente, oder durch Erstellen von Korrekturdaten und eine numerische Korrektur der Spektren im Anschluß an die Messungen.

Die Laser Emission wurde mit einem Leistungsmeßsystem überwacht (s. Anhang B.). Nach entsprechend langer Einlaufzeit des Lasers wurden im Allgemeinen nur geringe Schwankungen der Emission im Verlauf eines Experiments mit $\Delta I / \bar{I}_0 < \pm 3\%$ festgestellt. Im Verlauf der gesamten Meßperiode ergab sich eine Abnahme der im UV emittierten Laserleistung von -30% . Die Ursachen hierfür wurden in Änderungen des Gasdrucks im Laserrohr und der Zunahme von Verunreinigungen der Spiegel und Fenster des Lasers im Verlauf der Experimente gesehen.

Nach jeder Fluoreszenzmessung steht ein Datensatz für den zeitlichen Verlauf der Anregungsintensität $I_0(t)$ während des Experiments zur Verfügung.

Im Anschluß an die Messungen wurde eine numerische Korrektur der Spektren auf eine einheitliche Intensität $\bar{I}_0$ des Anregungslichts durchgeführt (s. Kap. IV.3.).

b) Abstimmung auf eine Laserlinie.

Da die eingesetzten Laser bei Betrieb mit den Breitband UV Spiegeln jeweils zwei Linien im nahen UV emittieren, muß eine Wellenlängenselektion vorgenommen werden. Es wurden verschiedene Filter- und Monochromatoranordnungen untersucht, um einen hohen Transmissionswert für eine UV Laserlinie, die als Anregungslinie dient, bei weitgehender Unterdrückung der benachbarten Emissionslinie zu erreichen.

Von den verfügbaren Monochromatoranordnungen (Eigenbaumonochromator mit 60° Quarzprisma, kommerzieller Prismenmonochromator und Gittermonochromator), erwies sich der Gittermonochromator mit einer symmetrisch aufgebauten Quarzlinseanordnung am Ein- und Ausgangsspalt mit gemessenen Transmissionswerten T für die Wellenlängen $\lambda = 351 \text{ nm}$ und $\lambda = 364 \text{ nm}$ von $T = (30 \pm 5) \%$ den anderen Monochromatoranordnungen um ca. 20% überlegen. Für Metallinterferenzfilter mit einer Halbwertsbreite zwischen 10 nm und 25 nm sind im Durchlaßmaximum anhand der Herstellerangaben Transmissionswerte von $20\% \leq T \leq 35\%$ zu erwarten, diese Werte ließen sich experimentell nicht erreichen, die gemessene Transmission der untersuchten Filter erreichte nur $T = (15 \pm 5) \%$.

III.5. Optik und Monochromator.

a) Optisches System.

Das Fluoreszenzlicht entsteht in einem Volumenstrahler, dessen Gestalt durch das Schnittvolumen des Laserstrahls mit dem Molekülstrahl bestimmt wird. Das optische System muß den Volumenstrahler der Größe V_{eff} unter einem möglichst großen gegenstandsseitigen Öffnungswinkel $d\Omega$, so auf den Eintrittsspalt des Monochromators abbilden, daß sein Bild die Spaltfläche voll ausfüllt, und auch das Öffnungsverhältnis des Monochromators beachtet wird. Dann wird die spektrale Auflösung des Monochromators ausgenutzt und die maximale spektrale Intensität des Fluoreszenzlichts registriert. Die optische Anordnung zur Messung des Fluoreszenzlichts eines Molekülstrahls, entspricht der von Lumineszenzexperimenten mit 90° Anordnung des Analysiermonochromators gegenüber dem Anregungslicht.

Unterschiede im Aufbau gegenüber einer herkömmlichen Anordnung ergeben sich durch die sehr niedrige Intensität des zu messenden Lumineszenzlichts, das im vorliegenden Experiment an einem Molekülstrahl geringer Teilchenzahldichte entsteht, und durch die Geometrie des Molekülstrahls, bzw. des effektiven Volumens und der Vakuumkammer. Die Registrierung der geringen spektralen Intensität stellt Anforderungen bezüglich der Lichtstärke des verwendeten optischen Systems und des Monochromators, sowie an die Quantenempfindlichkeit des Detektors für das Fluoreszenzlicht.

Im vorliegenden Experiment an einem Molekülstrahl sind, entsprechend Kap.III.2 u. 3., folgende geometrische Bedingungen apparativ vorgegeben:

- i) Das Fluoreszenzlicht entsteht in einem Volumenstrahler von etwa 1 mm^3 Rauminhalt.
- ii) Dieser Volumenstrahler befindet sich im Innern einer Vakuumkammer, daher ist ein Mindestabstand zum Eingangsspalt des Monochromators zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichts von ca. 25 cm erforderlich.
- iii) Die Fenster der Vakuumkammer haben einen Durchmesser von maximal 50 mm.
- iv) Wird zur Abbildung des Volumenstrahlers ein Spiegel verwendet, so muß er innerhalb der Vakuumkammer angebracht werden, der maximal mögliche Spiegeldurchmesser ist dann $< 30 \text{ mm}$.

Mit einem optischen System aus einem sphärischen Spiegel in der Vakuumkammer und einer Kollektivlinse direkt vor dem Monochromator, fällt es aus den geometrischen Gründen schwer, den Volumenstrahler der Größe V_{eff} unter einem möglichst großen gegenstandsseitigen Öffnungswinkel $d\Omega$, auf den Eingangsspalt des Monochromators so abzubilden, daß der Lichtleitwert des optischen Systems dem des nachfolgenden dispergierenden Systems entspricht.

Als interessante Alternativen und Lösungen zur Realisierung des optischen Systems wurden deshalb zwei weitere Systeme untersucht, mit denen es gelingt, einen Raumwinkel $d\Omega$ des Fluoreszenzlichts von ca. $1/4$ der Vollkugel zu erfassen:

- i) Ein optisches System, das einen Querschnittswandler verwendet, und
- ii) ein optisches System mit einem Lichtleitstab.

In den Experimenten mit dem Querschnittswandler wurde die folgende optische Anordnung verwendet:

Ein sphärischer Spiegel mit einer Brennweite $f = 12 \text{ cm}$, und einem Durchmesser $B = 22,5 \text{ cm}$, der sich im Innern einer

Vakuumkammer befindet, und ein Querschnittswandler', hinter dem Saphirfenster außerhalb des Vakuumsystems, vergl. hierzu Abb. III/5. Der Querschnittswandler besitzt auf der dem effektiven Volumen zugewandten Seite eine kreisförmige Eintrittsfläche von ca. 1,6 mm Durchmesser, seine Austrittsfläche hat dagegen eine rechteckige Anordnung der Fasern von $20 \cdot 0,1 \text{ mm}^2$. Der maximale Aperturwinkel der Fasern beträgt für den Schott Fasertyp UV : $2\alpha = 35^\circ$. Die rechteckige Austrittsfläche des Querschnittswandlers kann daher direkt an die Stelle des Eintrittsspalts des Monochromators - dessen Fläche $25 \cdot 0,1 \text{ mm}^2$ beträgt - gesetzt werden, was es dann ermöglicht, das Öffnungsverhältnis des Monochromators auszunutzen. Der erfaßte Raumwinkel $d\Omega$ des Fluoreszenzlichts beträgt dann ca. 1/4 der Vollkugel. Allerdings wird der Betrieb dieser Optik an einer Ultrahochvakuumapparatur derzeit durch die vorhandene Justiermöglichkeit des Spiegels erschwert. Notwendig für den weiteren Betrieb ist eine dreiachsige Justierung des Spiegels (UHV Manipulator, lt. Angebot ca. 10000,-). Das System sollte aber in weiteren Experimenten eingesetzt werden, da es gegenüber anderen Anordnungen weitgehend aberrationsfrei ist, und den maximalen Lichtleitwert erreicht.

In den durchgeführten Fluoreszenzexperimenten wurde das optische System mit dem Querschnittswandler abgewandelt. Beibehalten wurde der sphärische Spiegel in der Meßkammer. Anstelle des Querschnittswandlers wurde eine Anordnung aus einem Lichtleitstab'' und einem Quarzliniensystem verwendet.

' Querschnittswandler, Sonderanfertigung der Firma Schott, Mainz, Fasertyp UV, Transmissionsverlauf s. Anhang C.4.

'' Lichtleitstab, Firma Schott, Mainz, Fasertyp UV, Transmissionsverlauf s. Anhang C.4.

Mit dieser Anordnung erfolgt eine vergrößerte Abbildung des Volumenstrahlers auf den Eingangsspalt des Monochromators, unter Beachtung von dessen Öffnungsverhältnis. Abb. III/6. zeigt die schematische Anordnung der Optik. Der nutzbare Raumwinkel des Fluoreszenzlichts wurde abgeschätzt zu $d\Omega=2,5\text{sr}$.

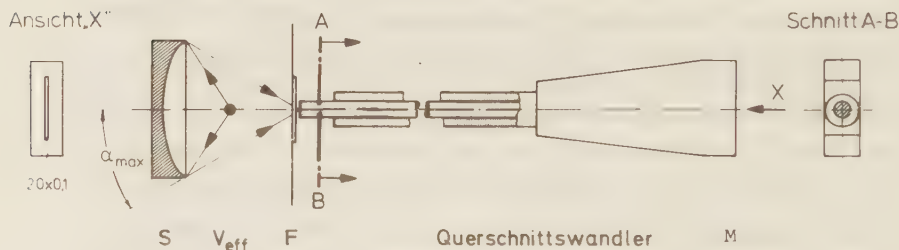


Abb. III/5.: Optisches System mit sphärischem Spiegel (S) und Querschnittswandler (Eintrittsfläche kreisförmige Anordnung der Fasern mit $1,6 \text{ mm}^2$; Austrittsfläche rechteckige Anordnung der Fasern mit $(20 \cdot 0,1) \text{ mm}^2$) zur Abbildung eines Volumenstrahlers (V_{eff}) auf den Eingangsspalt des Analysiermonochromators (M). (F) Fenster der Vakuumkammer.

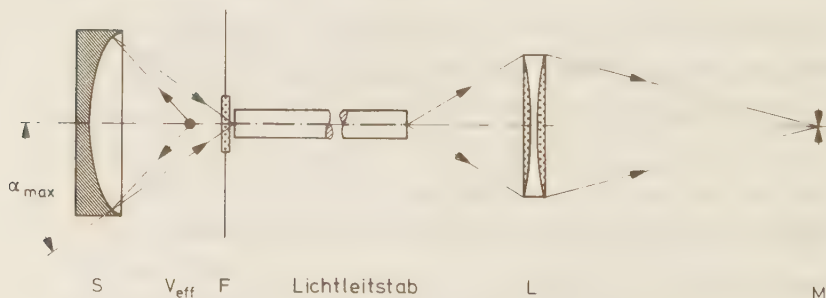


Abb. III/6.: Optisches System mit sphärischem Spiegel (S) Lichtleitstab und Quarzlinsen (L) zur Abbildung eines Volumenstrahlers (V_{eff}) auf den Eingangsspalt des Analysiermonochromators (M). (F) Fenster der Vakuumkammer.

b) Monochromator.

Für die Wahl des Monochromators zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichts waren im vorliegenden Experiment drei Gesichtspunkte maßgebend:

- i) Erforderlich ist in erster Linie eine hohe Lichtstärke des Monochromators, nach Möglichkeit sollten sich die Transmissionswerte innerhalb der zu untersuchenden Spektralbereichs nicht allzusehr unterscheiden.
- ii) Ein hohes Auflösungsvermögen des Monochromators ist nicht erforderlich, ausreichend sind ca. 0,2 nm, dagegen ist aber
- iii) eine hohe Streulichtunterdrückung des Monochromators von ca. 10^{-5} für die Experimente wünschenswert.

Die Lichtstärke eines Monochromators mit einem Echelette Stufengitter, ist bei gleicher Auflösung höher als die eines Prismenmonochromators. Zusätzlich ist es für einen Gittermonochromator möglich, die Wellenlänge des Blazingwinkels entsprechend den experimentellen Erfordernissen zu wählen. Die erforderliche Auflösung von $\lambda/\delta\lambda \approx 1000$ läßt sich ohne weiteres mit einem Kleinmonochromator erreichen. Nimmt man eine Streulichtunterdrückung von 10^{-3} in Kauf, so liegt der Preis des Monochromators mit den oben beschriebenen Eigenschaften unter DM 10.000,-, solche Geräte sind damit für ein Laborexperiment verfügbar.

In den vorliegenden Experimenten wird daher ein Lichtstarker Kleinmonochromator mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Gittermonochromator nach Ebert Prinzip' ,

Öffnungsverhältnis $f/3,5$,

Brennweite des Spiegels $f = 25 \text{ cm}$,

Spaltbreite $100 \mu\text{m}$,

Blazingwellenlängen der Gitter 300 nm und 500 nm ,

Gitter können ausgetauscht werden, Transmissionsverlauf
s. Anhang C.4.

Bandbreite $0,3 \text{ nm}$ (für $100 \mu\text{m}$ Spalte, Gitter blazed für
 500 nm , 1. Ordnung).

Streulichtunterdrückung $2 \cdot 10^{-3}$ innerhalb des Wellen-
längenbereichs von 200 nm bis 400 nm .

In den gemessenen Spektren wurde eine "Falschlichtverteilung"
durch Eigenschaften des Analysiermonochromators festgestellt
(s. Kap. IV.4.).

Eine höhere Streulichtunterdrückung durch eine Doppelmono-
chromatoranordnung aus zwei Gittermonochromatoren - mit der
oben angegebenen Spezifikation - in Tandembetrieb, ist in-
zwischen zwar möglich, die verfügbare Anordnung ist aber für
die Messung sehr geringer Lichtintensitäten wenig geeignet,
da zu hohe Einbußen der Lichtstärke auftreten.

' Jarrel - Ash Division, Fisher Scientific Company,
Waltham, Mass., USA.

III.6. Nachweissystem.

a) Detektor.

Der erforderliche Meßbereich des Detektors umfaßt den nahen ultravioletten Spektralbereich (UV - A) und den kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums. Für die Registrierung sehr geringer Lichtintensitäten in diesem Spektralbereich, kommt als Detektor nur ein Photomultiplier in Frage; aufgrund der außerordentlich geringen spektralen Leistung des Fluoreszenzlichts eines Molekülstrahlexperiments, ergeben sich Anforderungen an Größe und Statistik des Dunkelstroms, um ein möglichst hohes Signal/Rausch Verhältnis zu erreichen.

Auf zwei kommerziell als Alternativen zu einem Photomultiplier angebotene Detektoren sei hier hingewiesen:

- i) Optischer Vielkanalanalysator,
- ii) Kanal Elektronen Vervielfacher.

Der optische Vielkanalanalysator besteht aus einer speziellen Vidiconröhre, die zusammen mit einem Monochromator betrieben wird. Dieses System bietet die Möglichkeit der simultanen Aufnahme eines Teilbereichs des Spektrums, in Analogie zur kernphysikalischen Meßmethodik. Das mit ihm erzielbare Signal/Rausch Verhältnis (SRV), ist, wegen der simultanen Aufnahme des Spektrums ("Multichannel Vorteil"), dann höher, als bei einem Photomultiplier (PM), wenn die Quantenausbeute des Vidicons im nahen ultravioletten Spektralbereich vergleichbar mit der einer Photokathode eines PM ist / 61 /.

Der Kanal Elektronen Vervielfacher arbeitet wie ein PM. Sein Kathodendurchmesser beträgt ca. 1 mm. Er besitzt jedoch einen Elektronenvervielfacher mit einer kontinuierlichen Dynode /62/. Der Dunkelstrom des Elektronenvervielfachers ist außerordentlich niedrig, was dessen Einsatz als Elektronen Detektor und Vakuum-UV-Detektor favorisiert /63/. Bei Verwendung in der optischen Spektroskopie ist eine Photokathode erforderlich, daher wirkt sich dieser Vorteil nicht sehr aus, da sich dann den hervorragenden Eigenschaften des Elektronenvervielfachers Eigenschaften der Kathode überlagern, die in derselben Weise wie bei einem herkömmlichen PM weiter bestehen.

In zahlreichen Arbeiten wurden Richtlinien für eine optimale Betriebsweise von PM als Detektoren zur Aufnahme von optischen Spektren sehr schwacher Lichtquellen gegeben / 51,64,65 /, sowie Untersuchungen der Rauscheigenschaften / 66-68 / durchgeführt. Die niedrigste Lichtintensität, die mit einem PM gemessen werden kann, hängt von dessen totaler Quantenempfindlichkeit η_{total} definiert als:

$$\eta_{\text{total}} = \frac{\text{Pulsrate am Ausgang des PM}}{\text{Photonenrate auf die Kathode}} \quad (29)$$

und von seinem Dunkelstrom ab.

In den Fluoreszenzmessungen dieser Arbeit wird als Detektor ein EMI 9558QB Photomultiplier verwendet. Er besitzt eine Trialkaliekathode ((Cs)Na₂Sb) mit S20Q Charakteristik und eine erweiterte Empfindlichkeit im nahen UV (Spektrosil Fenster), sowie Venetian Blind SbCs Dynoden.

Er wurde vom Hersteller selektiert bezüglich niedrigen Dunkelstroms (spezifiziert mit $0,25 \text{ nA}$) und hoher Quantenempfindlichkeit, (spezifiziert mit 990 A/lm für $\lambda = 420 \text{ nm}$ bei einer Verstärkung von $V = 10^6$). Die Empfindlichkeit im roten Spektralbereich und die große Kathodenfläche bringen den relativ hohen Dunkelstrom mit sich, es ist jedoch möglich, ihn stark zu reduzieren, ohne daß Signaleinbußen eintreten (s. unten).

Der EMI 9558QB eignet sich für Gleichstrommessungen, wie auch für Pulszählbetrieb. Die totale Quantenempfindlichkeit η_{total} liegt bei etwa 50 - 80% der Quantenausbeute der Kathode / 51 - 53 /. Eine Erhöhung der Quantenausbeute der Kathode durch größere Einfallswinkel des Meßlichts bis hin zum streifenden Einfall, der zu Totalreflexion im Kathodenfenster führt, auf Werte von $\eta_k \approx 40\%$ wurde berichtet / 69,70 /, läßt sich aber im vorliegenden Experiment nicht durchführen.

Die niedrigste Nachweisgrenze wird erreicht, wenn die zeitliche Verteilung der Dunkelpulse statistisch ist, das Verhalten des Dunkelstroms des EMI 9558QB wurde daher in Untersuchungen mit dem Pulszählssystem unter verschiedenen Betriebsbedingungen überprüft.

Betriebsspannung und Auslegung des Spannungsteilers haben trivialerweise Einfluß auf den Dunkelstrom und die Gesamtverstärkung eines PM. Besonders bei der Messung sehr niedriger Lichtintensitäten, wenn die Signalströme vergleichbar mit dem Dunkelstrom werden, ist daher durch eine Optimierung der Betriebsspannung und der Auslegung des Spannungsteilers eine Verbesserung des SRV möglich / 71 /. Diese Optimierung wurde in den eigenen Untersuchungen vorgenommen.

Reduzierung des Dunkelstroms des EMI 9558QB Photomultipliers.

Der Dunkelstrom des EMI 9558QB läßt sich durch zwei unabhängige Methoden reduzieren, die sich gegebenenfalls gleichzeitig anwenden lassen, ohne daß Signaleinbußen auftreten:

- i) Kühlung des PM auf eine konstante Temperatur $T = -25^{\circ}\text{C}$ und
 - ii) magnetische Defokussierung zwischen Kathode und erster Dynode.
- Beide Methoden wurden in den Experimenten gleichzeitig angewendet.

Sowohl die Quantenausbeute der Kathode η_k , als auch der Dunkelstrom eines PM sind temperaturabhängig. Für den EMI 9558QB reduziert bereits die Kühlung auf Temperaturen $T \approx -20^{\circ}\text{C}$ die thermische Komponente des Dunkelstroms stark gegenüber dem Betrieb des PM bei Raumtemperatur. Eine weitere Abkühlung bewirkt keine Erniedrigung des Dunkelstroms mehr / 66 /, der restliche Dunkelstrom ist nicht thermischen Ursprungs / 72 /. Weitere Kühlung setzt jedoch die Quantenausbeute der Kathode η_k , und wegen des hohen negativen Temperaturkoeffizienten der CsSb - Dynoden / 73 /, auch die Sekundäremission der Dynoden herab. Darüberhinaus wurde auch eine Veränderung der spektralen Empfindlichkeit der Kathode durch starke Kühlung berichtet / 73 /. Daher bewirkt eine weitere Abkühlung des PM auf Temperaturen $T < -30^{\circ}\text{C}$ speziell für den EMI 9558QB keine Verbesserung des SRV mehr.

Zum Einsatz gelangte eine thermoelektrische Kühlkammer mit einer Peltier Kühlung'. Eine Temperatur des PM $T(\text{minimal}) = -25^{\circ}\text{C}$ kann mit einer Regelbreite $\Delta T = \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ eingestellt

'Produkts for Research, Danvers Mass., USA, Modell TE 102 TS.

werden. Für diese Temperatur wurde dann eine Abnahme des Dunkelstroms gegenüber dem Betrieb des PM bei Raumtemperatur um zwei Größenordnungen gemessen. Abb. III/7. zeigt die eingesezte Photomultiplieranordnung.

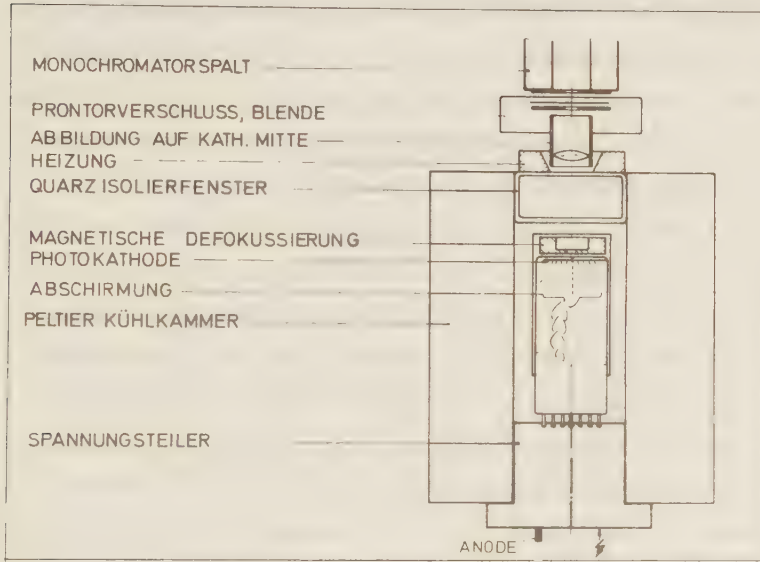


Abb. III/7.: Anordnung des Photomultipliers.

Die verwendete Kühlkammer bewirkt zusätzlich eine elektrostatische Abschirmung des PM, da die Umgebung der Röhre auf Kathodenpotential liegt. Eine magnetische Abschirmung wurde durch Umwickeln des PM mit einer μ -Folie erreicht. Die Kühlkammer besitzt ein heizbares Isolierfenster aus Quarz, das die Kondensation von Wasserdampf verhindert.

In vergleichenden Untersuchungen verschiedener PM / 64,65 /, fällt das relativ schlechte SRV des EMI 9558B bei der Messung kleiner Lichtsignale auf. Hierfür ist der hohe Dunkelstrom aufgrund der großen Kathodenfläche von ca. 15 cm^2

verantwortlich. Ist es möglich, die effektive Kathodenfläche zu verringern, so läßt sich das SRV jedoch beträchtlich steigern. Im vorliegenden Experiment kann das Meßlicht mit einer Quarzlinse praktisch ohne Verluste auf einen Teilbereich der Kathode abgebildet werden. Durch eine magnetische Defokussierung zwischen Kathode und erster Dynode wird bewirkt, daß nur Elektronen aus diesem Bereich der Kathode die erste Dynode erreichen und dieser Bereich somit den empfindlichen Bereich der Kathode darstellt. Infolgedessen ist eine Reduzierung des Dunkelstroms der Photokathode im Verhältnis der empfindlichen Fläche zur gesamten Kathodenfläche zu erwarten, ohne daß Signaleinbußen eintreten. Will man über lokale Schwankungen der Quantenausbeute der Kathode mitteln, so darf der empfindliche Teil der Photokathode durch das magnetische Defokussieren nicht zu sehr eingeschränkt werden. Einen Anhaltspunkt für die Wahl der Größe des empfindlichen Bereichs geben Untersuchungen der relativen Empfindlichkeit der Kathodenfläche in Abhängigkeit vom Kathodenort. Für den EMI 9558B wurden lokale Minima der Empfindlichkeit mit einer Breite von etwa 1 mm festgestellt, deren Quantenausbeute um ca. 20% gegenüber dem Mittelwert der Kathode reduziert war /72/. Ist die benützte Fläche des empfindlichen Bereichs nicht kleiner als ca. $5 - 10 \text{ mm}^2$, so läuft man nicht Gefahr, zufällig in ein Minimum der Empfindlichkeit zu geraten, oder die Empfindlichkeit bei einer geringen Änderung der Justierung zu verändern.

Bei Betrieb des PM mit einer magnetischen Defokussierung zwischen Kathode und erster Dynode, wäre an sich eine Untersuchung des Einflusses der Beschleunigungs- und Fokussierspannung auf das SRV notwendig, sie läßt sich mit dem EMI 9558QB konstruktionsbedingt nicht durchführen, da diese beiden Elektroden auf dem Potential der ersten Dynode liegen.

Als magnetische Linse diente ein Ringmagnet unmittelbar vor der Kathode, dessen Magnetfeldachse mit der Röhrenachse übereinstimmt. Die relative Empfindlichkeit der Kathode $\eta_k(\text{rel})$ die sich bei Einsatz des Ringmagneten in Abhängigkeit vom Kathodenradius ergibt, ist in Abb.III/8. nach den Herstellerangaben' dargestellt.

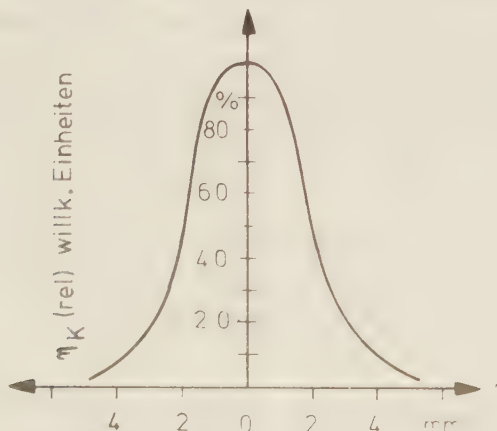


Abb.III/8.: Relative Empfindlichkeit der Kathode $\eta_k(\text{rel})$ des PM in Abhängigkeit vom Kathodenradius r , bei Verwendung eines Ringmagneten, dessen Magnetfeldachse mit der Röhrenachse des PM übereinstimmt (nach Herstellerangaben).

Durch Einsatz des Ringmagneten konnte der Dunkelstrom des EMI 9558QB um weitere zwei Größenordnungen reduziert werden. Dies ist durchaus anhand obiger Überlegungen zu erwarten, und steht auch im Einklang mit der Literatur / 74 /.

Der Langzeitmittelwert des Dunkelstroms des PM beträgt

$$\bar{N_d} = 0,5 \text{ Pulse / s .}$$

'Produkts for Research, Danvers, Mass., USA.

b) Elektronik.

Bei der Messung geringer Fluoreszenzlichtintensitäten entstehen statistisch verteilte Einzelereignisse der Photokathode des Photomultipliers (PM), die Ladungspulse unterschiedlicher Höhe an der Anode des PM ergeben. Das elektronische System zur Registrierung dieser Signale soll einen hohen dynamischen Bereich besitzen, und auch die Vorteile der digitalen Registrierung für die weitere Auswertung der Spektren bieten. Hierfür gibt es mehrere prinzipielle Realisierungsmöglichkeiten:

- i) Gleichstrommessungen, z.B. auch Ladungsintegration,
- ii) Phasenempfindliche Gleichrichtung ("lock-in-Technik"),
- iii) Pulszählmessungen / 75 - 77 /,
- iv) Schrotrauschmessungen / 78 - 80 /.

In zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten wurden diese Meßmethoden im Hinblick auf ihre Effizienz zur Erzielung eines hohen Signal/Rausch Verhältnisses (SRV) bei der Registrierung niedriger Lichtintensitäten miteinander verglichen / 64,68, 81 -84 /.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende Untersuchungen dieser Methoden in Testexperimenten vorgenommen. Für eine begrenzte Zeit standen auch kommerzielle Geräte zur Verfügung, die einen Vergleich mit den verwendeten Eigenbausystemen erlaubten'.

¹Ich danke für die zeitweilige Überlassung eines Brookdeal Photonen - Zählsystems der Niederlassung der Firma Ortec in München und für die Überlassung des PAR 124 Lock in Amplifiers und des Photonen-Zählsystems SSR der Niederlassung der Firma Princeton Applied Research in München.

Die Dunkelpulse des Photomultipliers besitzen eine Poisson Zeitverteilung. Im Fall des Nachweises sehr geringer Fluoreszenzlichtintensitäten besitzen auch die zum Detektor gelangenden Photonen einen völlig unabhängigen Entstehungsprozeß, und auch die von ihnen erzeugten Anodenpulse entstehen somit gemäß einer Poisson Zeitverteilung. An der Anode des PM entsteht eine Überlagerung der Verteilungen der Dunkelpulse und der Signalepulse. Da beide Anteile dasselbe statistische Verhalten besitzen, ist in diesem Fall durch Einsatz eines Phasenempfindlichen Gleichrichters keine Verbesserung des SRV zu erreichen.

Bei richtigem Einsatz ist die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenze von Pulszählmessungen und Gleichstrommessungen vergleichbar / 68 /, Schrotrausch Messungen sind etwas weniger empfindlich.

Die Pulszählmessungen wurden der Gleichstrommessung vorgezogen, aufgrund ihrer Übersichtlichkeit bezüglich der Diskriminierung verschiedener Untergrundereignisse des PM, sowie der Möglichkeit, verschiedene Störeinflüsse des Gleichstrommeßsystems, wie z.B. die Drift der Gesamtverstärkung, eine mögliche Störung durch Einschaltvorgänge etc., mit geringem Aufwand ausschließen zu können. Die Verwendung des Zählsystems hatte darüberhinaus auch den finanziellen Vorteil, daß im Haus bereits vorhandene Elektronik aus kernphysikalischen Experimenten in den Fluoreszenzmessungen dieser Arbeit eingesetzt werden konnte.

Wenn der Langzeitmittelwert des Dunkelstroms des Detektors $\bar{N}_d$ sehr genau bestimmt werden kann, gilt für das theoretisch erzielbare SRV eines Pulszählsystems:

$$S/R = \frac{N_{\text{total}} - \bar{N}_d}{\sqrt{N_{\text{total}}}} \quad (30)$$

N_{total} ist die gesamte Pulszahl im Meßintervall der Dauer T ,
 $\bar{N}_d$ der Langzeitmittelwert des Dunkelstroms für das Meßinter-
 vall T . Führt man Zählraten r ein, so ist

$$\text{die totale Zählrate } r_{\text{total}} = N_{\text{total}} / T, \quad (31)$$

$$\text{die Zählrate des Dunkelstroms } r_d = \bar{N}_d / T, \quad (32)$$

$$\text{und die Signalzählrate } r_s = r_{\text{total}} - r_d. \quad (33)$$

Man erhält aus Gl. (30) :

$$S/R = \frac{r_s}{\sqrt{r_s + r_d}} \cdot \sqrt{T} \quad (34)$$

Das SRV eines Zählsystems läßt sich also proportional zu
 $\sqrt{T}$ verbessern.

Das in den Fluoreszenzmessungen eingesetzte Zählsystem wurde
 aus Nuclear Instrument Modul Geräten aufgebaut, Abb. III/9.
 zeigt die Anordnung des Zählsystems. Die Anodenpulse des PM
 werden mit einem rauscharmen Stromverstärker¹ und anschließen-
 dem Spannungsverstärker mit einstellbarer Verstärkung auf Puls-
 höhen von $> 0,1$ V gebracht. Sie besitzen dann eine Pulshöhen-
 verteilung, die neben dem Einzelelektronenmaximum das durch
 Photoelektronen, thermische und nichtthermische Einzelereignisse
 der der Photokathode entsteht, auch kleinere Pulshöhen, deren
 Ursache Dynodenergebnisse und Verstärkerrauschen sind, und auch
 sehr große Pulshöhen, die Čerenkovpulsen kosmischer Strahlung

¹Freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt von
 der Firma Friesseke & Höpfner, Erlangen.

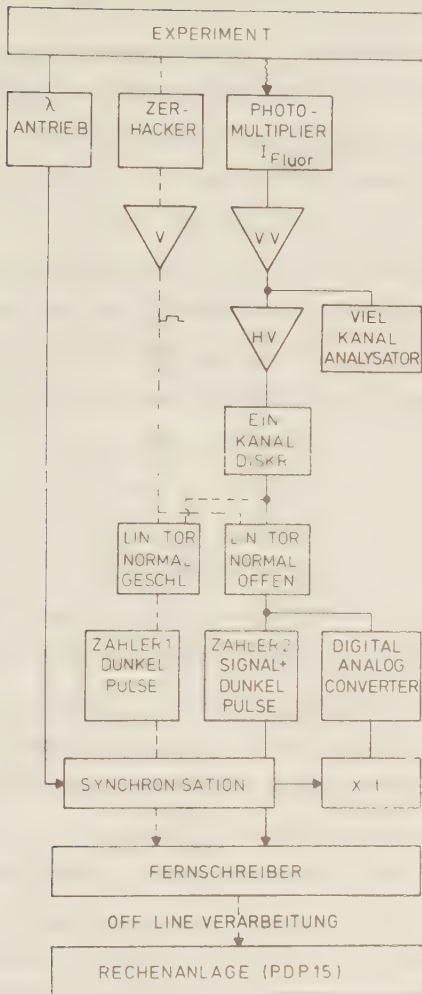


Abb.III/9.: Schema des Einzelphotonen-Zählsystems, Differenz-Photonen-Zählsystem gestrichelt.

zugeordnet wurden, erkennen läßt. Die Zahl der beobachteten Čerenkovpulse lag, bei Betrieb des PM ohne magnetische Defokussierung mit einem Wert von 10 Pulsen/min geringfügig höher als in vergleichbaren Anordnungen' / 85 /. Die Schwellen wurden optimiert im Hinblick auf ein hohes SRV (vergl. / 51 /). Eine Korrektur der Totzeit des Diskriminators ist für die niedrigen Zählraten des Experiments nicht erforderlich. Die Ausgangspulse werden gezählt und in konstanten Zeitabständen, die ein Steuergerät angibt, auf Fernschreiber ausgegeben. Die Pulszahl $N_{\text{total}}(T)$ enthält die Pulszahl des Signals $N_s(T)$, sowie die Pulszahl des Dunkelstroms des Detektors $N_d(T)$ für die Registrierzeit T .

In größeren Zeitabständen wurde das Verhalten des Dunkelstroms im Verlauf eines Experiments untersucht. Hierzu gestattet das Zählsystem eine Betriebsweise als Differenz-Photonen-Zählsystem, vergleiche hierzu den gestrichelten Teil von Abb. III/9. Die Ausgangspulse des Diskriminators gelangen in diesem Fall auf zwei entgegengesetzt arbeitende lineare Tore, deren Öffnungs- und Schließzeiten von einem symmetrischen Zerhacker mit $< 50\%$ Öffnungszeit im Anregungslicht gesteuert werden. Der bisherige Zähler gibt nun jeweils für die Zählzeit $T/2$ die totale Pulszahl $N_{\text{total}}(T/2)$ und der zweite Zähler die Zahl der Dunkelpulse $N_d(T/2)$ aus. Eine Abhängigkeit der Dunkelstrom Zählrate r_d von der totalen Zählrate r_{total} wurde nicht festgestellt. Der Mittelwert des Dunkelstroms blieb in den verschiedenen Messungen konstant. Daher ist es im vorliegenden Experiment möglich, die Korrektur des Dunkelstroms jeweils zusammen mit

' Hierzu wurden Untersuchungen mit einem Schwellendiskriminator vorgenommen.

der Korrektur des Streuuntergrunds vorzunehmen' (s.Kap.IV.4.).

Das Zählsystem besitzt einen großen dynamischen Bereich (6 Dekaden) und erlaubt es daher, sowohl das Fluoreszenzlicht, als auch das Streulicht des Anregungslichts aufzunehmen, welches eine um einen Faktor 10^3 höhere Zählrate liefert.

Das Photonen-Zählsystem gestattet neben seiner bisher verwendeten konventionellen Betriebsweise mit fest vorgegebenen Zählintervallen zwei Ausbaustufen, die für weitere Experimente mit klassischer Spektroskopie und schrittweiser Aufnahme der Spektren zur Diskussion stehen:

- i) Betrieb des Zählsystems mit signalabhängigen Zählintervallen / 86 /. Dann ist es möglich, optische Spektren mit hohem dynamischen Bereich in einem Optimum an Meßzeit, ohne Verlust an Auflösung aufzunehmen.
- ii) Betrieb des Zählsystems mit einer vom Experiment gesteuerten Zählzeit. Somit wird es möglich, Schwankungen in der Emission der Anregungslichtquelle / 87 /, oder Schwankungen anderer apparativer Parameter während des Experiments zu korrigieren.

Die Fluoreszenzmessungen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem einfachen Photonen Zählsystem durchgeführt.

' In diesem Fall ist ein Differenz Photonen Zählsystem nachteilig, da es die Meßzeit für die Aufnahme eines Spektrums mit einem bestimmten Signal/Rausch Verhältnis gegenüber dem einfachen Photonen Zählsystem erhöht. Bei gleicher Meßzeit liefert das Differenz Photonen Zählsystem gegenüber dem Einzel Photonen Zählsystem ein $1/\sqrt{2}$ schlechteres Signal/Rausch Verhältnis.

III.7. Datenausgabe.

Die experimentelle Anordnung besitzt zwei Ausgabesysteme für Meßdaten. Für die apparative Einstellung experimenteller Parameter, bzw. die Überwachung des Einlaufverhaltens eines Experiments, sowie für die Aufnahme von Testmessungen und für einen orientierenden Überblick während der Messungen, genügt für die Registrierung der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts, sowie der Intensität des Anregungslichts und anderer experimenteller Parameter die analoge Ausgabe dieser Meßdaten auf Streifenschreibern.

In den Langzeitmessungen wird für die Ausgabe der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts zusätzlich ein digitales Datenausgabesystem mit einer Ausgabe der Meßdaten auf Lochstreifen eingesetzt, welches die weitere Verarbeitung der gemessenen Fluoreszenzspektren, insbesondere die Normierung auf einheitliche apparative und experimentelle Bedingungen (s. Kap. IV.) auf im Hause vorhandenen Rechenanlagen vereinfacht. Bisher wurde nur Off-Line Betrieb eingesetzt.

a) Ausgabesystem analoger Meßdaten.

In Messungen zur Überwachung des Einlaufverhaltens des Molekülstrahls, und auch in Experimenten, in denen die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts innerhalb kurzer Meßzeiten aufgenommen wurde, wurden folgende Meßgrößen auf X,t - Streifenschreibern ausgegeben:

- i) Die Intensität des Fluoreszenzlichts für eine feste Wellenlänge λ im Spektrum, bzw. die spektrale Verteilung des

Fluoreszenzlichts. Hierfür wird ein Ratemeter verwendet, es liefert für Zählraten zwischen 10 Pulsen/s und 10^6 Pulsen/s eine Ausgangsspannung zwischen 0 V und 10 V an den Schreiber.

Weitere überwachte und auf dem Streifenschreiber ausgegebene Meßgrößen sind:

- ii) Die Intensität des Anregungslichts im Verlauf eines Experiments.
- iii) Die Temperaturen des Quellenbereichs, der Düse, des Einfüllsystems, sowie der Vakuumkammer in der Umgebung des Molekülstrahls.

b) Ausgabesystem digitaler Meßdaten.

In den Langzeitmessungen wurde die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts in äquidistant gelegten Wellenlängenintervallen einheitlicher Breite $\Delta\lambda$ zeitlich aufeinanderfolgend aufgenommen. Jedes dieser Wellenlängenintervalle wird durch einen Kanal des Datenausgabesystems repräsentiert. Die Registrierzeit T pro Kanal wurde konstant vorgegeben, und die Pulszahl N für jedes Zählintervall auf Lochstreifen im ASCII - Code¹ ausgegeben. Diese konstante Registrierzeit T ist aber nicht prinzipiell notwendig, von Vorteil wäre z.B. eine Signalabhängige Registrierzeit $T(N)$ (s.Kap. III.6.).

Während der Registrierzeit wird der Monochromator zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichts um das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ kontinuierlich weiterbewegt. Die kontinuierliche Betriebsweise war erforderlich, da der mechanische Aufbau

¹ American Standard Code for Information and Interchange.

des Monochromators einen Betrieb mit einem Schrittmotor für diskrete Wellenlängenschritte nicht gestattete. Die kontinuierliche Betriebsweise des Wellenlängenvorschubs ist erlaubt, wenn die Breite der Wellenlängenintervalle $\Delta\lambda$ ($\hat{=}$ Kanalbreite) so gewählt wird, daß sie das Auflösungsvermögen des Monochromators ausnützt. Zweckmäßigerweise wurde daher $\Delta\lambda$ so gewählt, daß bezüglich der spektralen Bandbreite des Monochromators $\delta\lambda$ gilt:

$$\Delta\lambda \approx \delta\lambda / 2 \quad (35)$$

Das verwendete Zählsystem besitzt während der Ausgabzeit eine Totzeit T_{tot} für die immer gilt: $T_{\text{tot}} \ll T$. Diese Totzeit reduziert daher lediglich geringfügig um ca. 10% die verfügbare Meßzeit zur Aufnahme eines Spektrums. Darüber hinaus ist diese Totzeit eine Eigenschaft des verwendeten Zählsystems und muß nicht prinzipiell auftreten.

Für die Datenausgabe wurde ein einheitlicher Meßbereich der Spektren gewählt. Der gesamte Meßbereich reicht von 340 nm bis 470 nm, wählt man die Kanalbreite $\Delta\lambda$ so, daß dieser Meßbereich 1024 Kanälen entspricht, so ist auch die Bedingung (35) erfüllt. Für eine Registrierzeit pro Kanal von 6 s, ergab sich eine Gesamtmeßzeit zur Aufnahme eines Spektrums von $1 \frac{3}{4}$ h. Natürlich war es mit dieser Anordnung auch möglich, nur Teilbereiche von Spektren, gegebenenfalls mit abgeänderter Registrierzeit, aufzunehmen.

In den Messungen, die mit dem Krypton Ionenlaser erfolgten, wurde der Meßbereich von 340 nm bis 470 nm in 512 Kanäle unterteilt, was einer Breite eines Registrierintervalls von $\Delta\lambda \approx 0,5$ nm entsprach.

Somit liegt für jedes gewählte Experiment ein Datensatz der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts innerhalb des Wellenlängenbereichs von 340 nm bis 470 nm von maximal 1024 Kanälen vor.

Die Ausgabe digitaler Meßdaten kann neben der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts, falls dies erforderlich ist, weitere Daten des Experiments umfassen, beispielsweise den Dunkelstrom des Detektors $N_d(t)$, der mit dem Differenz-Photonen Zählsystem aufgenommen wurde, und die Intensität $I_o(t)$ des Anregungslichts im Verlauf eines Experiments.

Aufgrund der Konzeption des Experiments genügte allerdings in den meisten Fällen eine Überwachung dieser apparativen Daten während der Experimente auf X,t - Streifenschreibern.

IV. Eichung der Meßapparatur und Normierung der gemessenen Spektren.

IV.1. Problemstellung.

Es ist erforderlich, die Fluoreszenzspektren, die mit der im Rahmen dieser Arbeit erstellten Apparatur (s. Kap. III) aufgenommen wurden, auf vergleichbare experimentelle Bedingungen zu bringen. Daneben ist grundsätzlich für jede Spektrometeranordnung eine Kalibrierung vorzunehmen. (Von Vorteil ist hierfür, daß die Spektren in digitaler Form vorliegen). Die Konzeption der vorliegenden Experimente erfordert hierfür folgende Schritte:

- i) Kalibrierung der Wellenlängenskala der Meßanordnung.
- ii) Normierung der gemessenen Spektren auf einheitliche Intensität des Anregungslichts.
- iii) Subtraktion des in den Spektren enthaltenen Untergrunds.
- iv) Normierung der Spektren bezüglich des spektralen Transmissionsverlaufs des Monochromators und der spektralen Empfindlichkeit des Detektors für das Fluoreszenzlicht.
- v) Normierung der Spektren auf eine einheitliche Teilchenzahldichte im effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereich.

Die einzelnen Schritte dieses Verfahrens werden mittels Normierungs-, Analysier- und Auswertprogrammen auf der Institutseigenen PDP 15 Rechananlage vorgenommen. Diese Programme gestatten es auch die Empfehlungen zur Standardisierung der Ergebnisse / 88 / zu berücksichtigen. Eine Korrektur der am Molekülstrahl gemessenen Spektren bezüglich Selbstabsorption ist nicht erforderlich (vergl.Kap.II.).

Im folgenden wird anhand der Abb. IV/1. der schematische Gang der Auswertung beschrieben. Jede Fluoreszenzmessung, vorgenommen für eine Meßsubstanz mit der Teilchenzahldichte n' und bei der Intensität des Anregungslichts I'_0 , liefert einen digitalen Meßdatensatz $f(\lambda', I'_0 = \text{const}, n' = \text{const}) + U(\lambda', I'_0)$. Dieser Meßdatensatz enthält das gemessene Fluoreszenzspektrum $f(\lambda', I'_0, n')$ und gleichzeitig eine spektrale Verteilung des Untergrunds der Meßanordnung $U(\lambda', I'_0)$. In zusätzlichen Messungen wurde daher jeweils der zu einer Messung gehörende Untergrunddatensatz $U(\lambda', I'_0 = \text{const})$ - mit $\lambda' = \lambda + d\lambda$ und $I'_0 = I'_0 + dI_0$, wobei $d\lambda \ll \lambda$ und $dI_0 \ll I_0$ - bestimmt, experimentell ließ sich dies besonders einfach durch Einschachteln der Fluoreszenzmessungen zwischen Untergrundmessungen vornehmen.

Zunächst wird die Wellenlängeneichung der Messungen vorgenommen. Hierfür wurde zusammen mit den Fluoreszenzspektren jeweils ein Linienspektrum als Eichspektrum aufgenommen.

Die einzelnen Experimente erfolgten mit geringfügig unterschiedlicher Intensität des Anregungslichts I_0 , im nächsten Schritt des Normierungsverfahrens wurden die einzelnen Messungen daher auf einheitliche Intensität des Anregungslichts (einheitliche Bestrahlungsstärke) $\bar{I}_0$ normiert.

Nun kann eine Subtraktion des Untergrunds der Messungen vorgenommen werden. Hierfür war es vorteilhaft, die jeweilige Untergrundmessung $U(\lambda)$ vor der Subtraktion zu glätten. Dann wird, bei geeignet gewählten Versuchsbedingungen, z.B. Konstanz des Dunkelstroms des Detektors und konstante Verstärkung der Elektronik, jeweils auch der Langzeitmittelwert

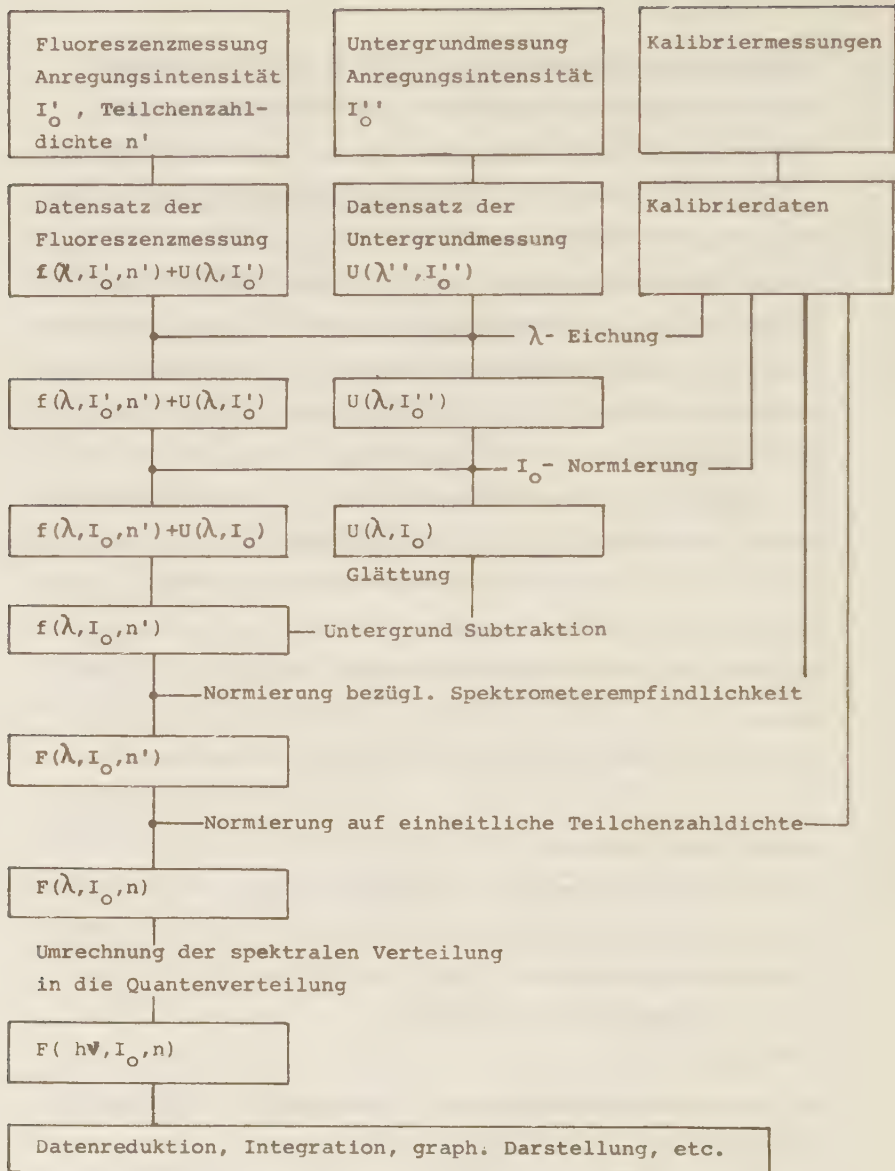


Abb.IV/1.: Schematischer Gang der Auswertung.

der Dunkelereignisse des Detektors subtrahiert. Man erhält für die Messungen an einer Substanz mit der Teilchenzahldichte n' und einer einheitlichen Intensität $\bar{I}_0$ des Anregungslichts, somit den Datensatz des Fluoreszenzspektrums $f(\lambda, \bar{I}_0, n')$. Dieser Datensatz ist nun bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems zu normieren. Hierfür wurden in Kalibriermessungen Normierungsdatensätze des spektralen Transmissionsverlaufs des Monochromators und der spektralen Empfindlichkeit des Detektors für das Fluoreszenzlicht erstellt, die das gemessene Fluoreszenzspektrum $f(\lambda, \bar{I}_0, n')$ in das bezüglich der Nachweisempfindlichkeit normierte Fluoreszenzspektrum $F(\lambda, \bar{I}_0, n')$ überführen, das im vorliegenden Experiment das wahre / 45 / Fluoreszenzspektrum ist.

Im Anschluß hieran kann die Normierung verschiedener Messungen auf eine einheitliche Teilchenzahldichte $\bar{n}$ im effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Volumen vorgenommen werden. Dies ermöglicht dann den absoluten Vergleich von Fluoreszenzmessungen, die an Molekülstrahlen mit jeweils unterschiedlichen Teilchenzahldichten durchgeführt wurden.

Nun ist es erforderlich, auf die Quantendarstellung der Spektren überzugehen. Die weitere Auswertung der Messungen umfaßt die Ermittlung der Fluoreszenzausbeute und der Schwingungsstruktur, die Eingabe von Fitkurven und die graphische Darstellung der Spektren.

In Kap.IV.2. mit IV.7. werden die einzelnen hier aufgeführten Schritte des Eichungs- und Normierungsverfahrens detailliert beschrieben und gegebenenfalls an Beispielen verifiziert.

IV.2. Kalibrierung der Wellenlängenskala der Meßanordnung.

a) Überprüfung der Linearität der Wellenlängenskala.

Die Überprüfung der Linearität der Wellenlängenskala der Meßanordnung wurde zunächst unabhängig von den Fluoreszenzexperimenten vorgenommen. Üblicherweise werden solche Messungen mit Eichspektren durchgeführt. Als Eichlichtquellen wurden Hg und He Spektrallampen¹ verwendet. Innerhalb des Meßbereichs von 340 nm bis 470 nm wurden die gemessenen Kanalzahlen (s. Kap. III.7.) der Spektrallinien mit den berechneten Kanalzahlwerten verglichen. Die festgestellte Abweichung von der Linearität der Wellenlängenskala der Meßanordnung ist für eine Wellenlänge λ innerhalb des für die vorliegenden Experimente festgelegten Meßbereichs von $340 \text{ nm} \leq \lambda \leq 470 \text{ nm}$ kleiner als $\pm 0,2 \text{ nm}$.

b) Eichlinien in den Spektren.

Es ist grundsätzlich wichtig, auch in sämtlichen Fluoreszenzmessungen bzw. Untergrundmessungen Eichlinien aufzunehmen. In den vorliegenden Experimenten war es besonders einfach, als Eichlinien in den Spektren die verschiedenen Emissionslinien der Anregungslichtquelle, sowie einige ihrer Gasentladungslinien zu verwenden¹.

¹ Spektrallampen der Firma Osram, München.

² Die Wellenlängen der Gasentladungslinien des Argon- und Krypton Ionenlasers wurden entnommen aus / 89 /.

Somit enthält jedes gemessene Spektrum Eichlinien, die zum einen gestatten, die Linearität des Meßsystems im Verlauf der Fluoreszenzexperimente zu überwachen, und die zum andern herangezogen wurden, um die geringe lineare Verschiebung der Wellenlängenskala von ca. 0,5 nm auszugleichen, die in den einzelnen Messungen, bedingt durch eine Einstellungsungenauigkeit des Monochromators auftrat. Dies ist numerisch sehr einfach durchzuführen. Die Genauigkeit der Wellenlängenskala der einzelnen Messungen beträgt dann ± 2 Kanäle und dementsprechend $\pm 0,2$ nm.

IV.3. Normierung auf einheitliche Intensität des Anregungslichts.

Für vergleichende Untersuchungen ist es erforderlich, die Spektren auf einheitliche Intensität $\bar{I}_0$ des Anregungslichts zu bringen. Hierfür wurde die Intensität $I_0(t)$ des Anregungslichts registriert. Dies geschah mit dem im Anhang B beschriebenen Leistungsmeßsystem. Die relative Intensität des Anregungslichts wurde auf einem Streifenschreiber, und falls es experimentell erforderlich erschien, auch auf Lochstreifen ausgegeben. Die gemessenen Spektren wurden im Anschluß an die Messungen rechnerisch auf einheitliche Bestrahlungsstärke $\bar{I}_0$ gebracht.

Nach der Einlaufzeit des Lasers änderte sich die Intensität $I_0(t)$ innerhalb der Meßzeit eines Spektrums jeweils nur um $\Delta I / \bar{I}_0 < \pm 3\%$, daher ist zumeist keine Korrektur innerhalb einer Messung erforderlich. Größere Abweichungen der Bestrahlungsstärke in verschiedenen Spektren wurden durch numerische Korrektur ausgeglichen.

IV.4. Korrektur des Untergrunds der Spektren.

Bei Verwendung eines Photomultipliers als Detektor für das Fluoreszenzlicht, ist grundsätzlich ein Untergrundanteil im Meßsignal durch dessen Dunkelstrom zu erwarten, dessen Mittelwert unter geeigneten experimentellen Vorkehrungen zeitlich konstant ist, und der in den aufgenommenen Spektren entsprechend berücksichtigt werden muß.

Jede unter den Bedingungen einer Fluoreszenzmessung ohne den Molekülstrahl bei einem Restgasdruck von ca. 10^{-8} Torr durchgeführte Messung enthielt darüberhinaus erwartungsgemäß das apparative Streulicht für die Wellenlängen der Emissions- und Gasentladungslinien der Anregungslichtquelle, jedoch auch zusätzlich immer einen Anteil, der sich auf apparative Eigenschaften des Analysiermonochromators für das Fluoreszenzlicht zurückführen ließ, und durch eine spektrale Verteilung dieses apparativen Untergrunds charakterisiert werden konnte / 90 / (Falschlichtverteilung). Dieser Untergrund muß in den gemessenen Spektren ebenfalls entsprechend berücksichtigt werden. Weitere Beiträge zum Untergrund durch Umgebungseinflüsse konnten durch experimentelle Vorkehrungen ausgeschlossen werden.

a) Korrektur des Dunkelstroms des Detektors.

Für eine Korrektur des Dunkelstroms des Detektors ist zunächst das Zeitverhalten des Dunkelstroms zu untersuchen. Gibt es Fluktuationen des Dunkelstroms, die von der rein statistischen Zeitverteilung um einem Mittelwert abweichen, und die beispielsweise mit einem Differenz Photonen Zählsystem als Fluktuationen in der Häufigkeitsverteilung der Zahl der Dunkelpulse während eines Experiments gemessen werden können,

so wird es erforderlich sein, die Pulszahl des Dunkelstroms für jedes Registrierintervall, d.h. jedes Wellenlängenintervall einer Breite $\Delta\lambda$ der Messung aufzunehmen, und von der Pulszahl des Fluoreszenzlichts für dieses Registrierintervall zu subtrahieren. Dies kann mit dem in Kap.III.6. beschriebenen Differenz Photonen Zählsystem geschehen.

Besitzen die Dunkelpulse dagegen eine rein statistische Häufigkeitsverteilung um einen zeitlich konstanten Mittelwert, so ist es möglich, den in Langzeitmessungen bestimmten Mittelwert des Dunkelstroms $\bar{N}_d$, für eine Korrektur von den jeweiligen Fluoreszenzmessungen abzuziehen. Diese Subtraktion des Mittelwerts des Dunkelstroms läßt sich dann simultan mit der Subtraktion anderer Untergrundanteile in den Spektren vornehmen, (siehe b.), wenn die gemessene Untergrundverteilung denselben Mittelwert des Dunkelstroms $\bar{N}_d$ wie die zugehörige Fluoreszenzmessung besitzt, und dieser Mittelwert beispielsweise durch Glätten des Datensatzes der gemessenen Untergrundverteilung eingestellt werden kann. In diesem Fall ist ein Differenz Photonen Zählsystem überflüssig (vergl. Kap.III.6.).

Diese Möglichkeit zur Korrektur des Dunkelstroms ist für das vorliegende Experiment prinzipiell gegeben, und wird auch durchgeführt. Das Vorgehen vereinfacht sich allerdings dadurch, das es gelang, den Dunkelstrom des derzeit verwendeten Detektors durch Betrieb in einer Kühlkammer sowie mit magnetischer Defokussierung zwischen Kathode und erster Dynode auf einen sehr geringen Wert zu reduzieren (s. Kap. III.6.).

b) Korrektur der Streulichtverteilung des Monochromators.

Die Untergrundmessungen, die ohne den Molekülstrahl bei einem Restgasdruck $P \approx 1 \cdot 10^{-8}$ Torr durchgeführt wurden,

enthalten zum einen das Streulicht für die Wellenlängen der Emissionslinien und einiger Gasentladungslinien der Anregungslichtquelle. Dieses "Linienspektrum" in der Untergrundverteilung ist in allen Messungen durchaus von Vorteil und wird zur Eichung der Wellenlängenskala verwendet (s. Kap.IV.2.).

Zusätzlich wird immer auf der niederenergetischen Seite der jeweils eingestrahlten Anregungslinie eine breite Untergrundverteilung relativ niedriger Intensität gemessen. Bei der Untersuchung der Ursachen dieser Verteilung stellte sich heraus, daß sie durch Eigenschaften des Monochromators für das Fluoreszenzlicht entsteht. Ein möglicher Beitrag zum Untergrund durch Restfluoreszenz des optischen Systems und der Saphirfenster¹ ist sehr gering, und konnte experimentell nicht festgestellt werden. Der Untergrund kann somit auf das Falschlicht des Analysiermonochromators ("Gittergeister") zurückgeführt werden.

Zur Behebung dieses Untergrunds in den Messungen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- i) Reduktion des Untergrunds durch experimentelle Methoden.
- ii) Genaue Untersuchung des vorhandenen Untergrunds und gegebenenfalls entsprechende numerische Berücksichtigung in den Spektren im Anschluß an die Messungen.

Für die experimentelle Reduktion des Untergrunds wurde ein Doppelmonochromator in Tandembetrieb eingesetzt¹¹.

¹ Angaben zur Restfluoreszenz waren auch vom Hersteller, Varian, Paolo Alto, Cal.,USA., nicht zu erhalten.

¹¹Jarrel Ash Division, Fisher Scientific Company, Waltham, Mass.,USA., $f/3,5$; $f = 25$ cm, Ebert Prinzip.

Diese Anordnung besaß aber gegenüber dem Einzelmonochromator eine erheblich geringere absolute Transmission und wurde daher nicht in den Fluoreszenzmessungen eingesetzt.

Die genaue Untersuchung der Untergrundverteilung ergab:

i) Für eine feste Wellenlänge λ_0 des Anregungslichts wird jeweils dieselbe relative Verteilung des Untergrunds gemessen. Das Integral über die gesamte Untergrundverteilung ändert sich proportional zur Intensität I_0 des Anregungslichts (Bestrahlungsstärke), und somit auch proportional zur Intensität des apparativen Streulichts der Wellenlänge λ_0 der Anregungslinie. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem gemessenen apparativen Streulicht der Wellenlänge λ_0 und dem Integral über die Streulichtverteilung des Untergrunds beträgt $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^2$. Dieser Faktor charakterisiert die Streulichtunterdrückung des Monochromators, er ist durchaus mit den Herstellerdaten verträglich (s. Kap. III.5.).

Die Abbildungen IV/2a. und b. zeigen die gemessene Untergrundverteilung für zwei verschiedene Anregungswellenlängen

$\lambda_{01} = 351,112 \text{ nm}$ und $\lambda_{02} = 363,789 \text{ nm}$ des Argon Ionenlasers.

ii) Für eine um $\Delta\lambda = 12,7 \text{ nm}$ verschobene Anregungslinie - d.h. bei Einstrahlung der anderen Laseremissionslinie - wird eine um $\Delta\lambda$ verschobene Untergrundverteilung gemessen, die Untergrundverteilungen lassen sich daher durch Verschieben um $-\Delta\lambda$ und Normierung auf einheitliche Intensität $\bar{I}_0$ des Anregungslichts in Übereinstimmung bringen. Dies demonstriert Abb.IV/3. Hieraus wird geschlossen, daß die Untergrundverteilung durch Eigenschaften des Analysiermonochromators entsteht.

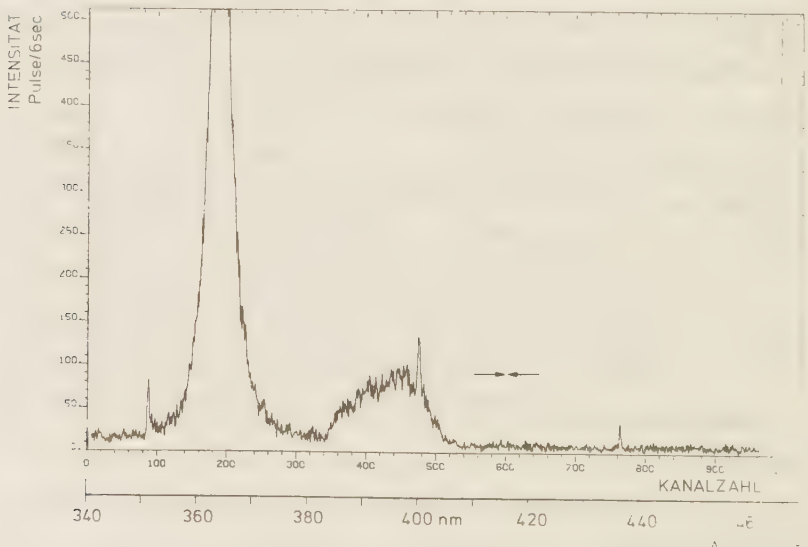
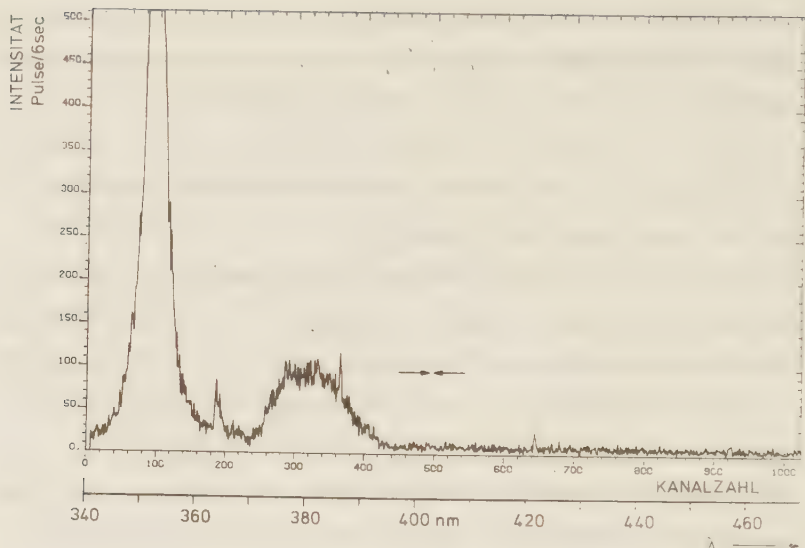


Abb.IV/2.: Streulichtverteilung, gemessen mit dem Analysiermonochromator (Blazingwellenlänge des Gitters 500 nm, 1180 Linien/mm, 1. Ordnung).

a) eingestrahlte Laseremissionslinie $\lambda = 351$ nm,

b) eingestrahlte Laseremissionslinie $\lambda = 364$ nm.

iii) Bei gleichzeitiger Einstrahlung mehrerer Anregungslinien, beispielsweise der Wellenlängen λ_{01} , λ_{02} wird dann eine Untergrundverteilung gemessen, die aus der Summe der Einzelverteilungen für λ_{01} und λ_{02} hervorgeht.

Somit sind die Verteilung des Streuuntergrunds und seine Ursachen bekannt. Da die Untergrundbeiträge zu den Spektren insgesamt nicht allzu groß sind, und für jeweils feste Intensität I_0 des Anregungslichts konstant bleiben, war es möglich, diesen Untergrund zu messen und von den Spektren zu subtrahieren.

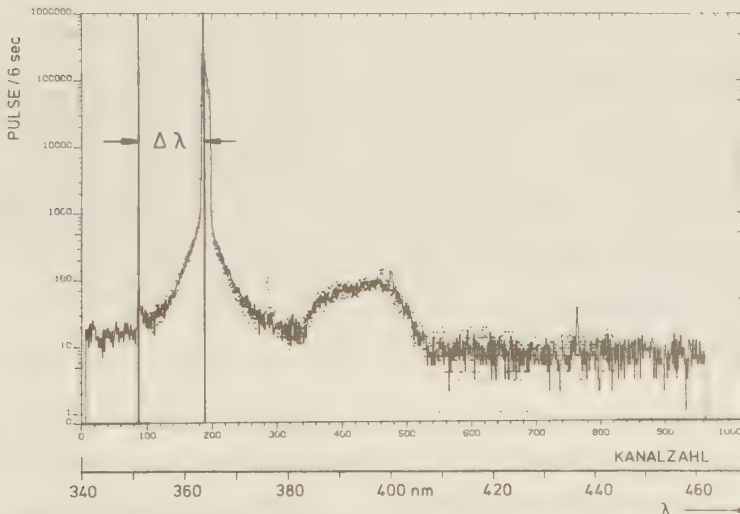


Abb.IV/3.: Gegenseitige Anpassung der Streulichtverteilungen des Analysiermonochromators für zwei verschiedene Wellenlängen des Anregungslichts. Die ausgezogene Kurve ist die Streulichtverteilung, die bei Einstrahlung der $\lambda = 364$ nm Laserlinie aufgenommen wird. Verschiebt man eine zweite Streulichtverteilung, die bei Einstrahlen der $\lambda = 351$ nm Laserlinie auftritt um $\Delta\lambda = 12,7$ nm zu größeren Wellenlängen - diese Kurve ist punktiert gezeichnet - so stimmen die Verteilungen in wesentlichen Bereichen überein. Der Bereich zwischen Kanal 320 und 520 wird daher auf Eigenschaften des Analysiermonochromators zurückgeführt.

IV.5. Normierung der Messungen bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems.

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute, und in den Messungen eingesetzte Nachweissystem verwendet für die spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichts einen Gittermonochromator (s. Kap. III.5.) und als Detektor einen Photomultiplier (s. Kap. III.6.). Die Herstellerangaben für den spektralen Transmissionsverlauf des Monochromators und für die spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers sind im Anhang C gegeben. Sie konnten nur als Grundlage für die Wahl der Komponenten des Nachweissystems dienen. Für die Erstellung einer Normierungsfunktion bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems $C(\lambda_{F1}, I_{F1})$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ_{F1} und der Intensität I_{F1} des Fluoreszenzlichts, war es erforderlich, verschiedene Kalibriermessungen durchzuführen. Sie erfolgten zum Teil im Rahmen von zwei Diplomarbeiten in unserer Arbeitsgruppe /91,92/.

Unter gegebenen experimentellen Bedingungen, eingestellt durch die feste Intensität des Anregungslichts $I_0 = \text{const}$ und die feste Teilchenzahldichte $n = \text{const}$, wird ein gemessenes Fluoreszenzspektrum, das durch die spektrale Verteilung

$$f(\lambda_{F1}, I_0 = \text{const}, n = \text{const})$$

charakterisiert ist, in das bezüglich der apparativen Empfindlichkeit normierte Spektrum

$$F(\lambda_{F1}, I_0 = \text{const}, n = \text{const})$$

überführt, durch Multiplikation mit der apparativen Normierungsfunktion $C(\lambda_{F1}, I_{F1})$:

$$F(\lambda_{F1}, I_O = \text{const}, n = \text{const}) = f(\lambda_{F1}, I_O = \text{const}, n = \text{const}) \cdot C(\lambda_{F1}, I_{F1}) \quad (36)$$

Die Normierungsfunktion $C(\lambda_{F1}, I_{F1})$ läßt sich aufspalten in einen Anteil, der nur von der Wellenlänge abhängt: $C_1(\lambda_{F1})$, der im folgenden die relative spektrale Normierungsfunktion genannt wird, und einen Anteil, der für eine feste Wellenlänge λ_{F1} die Intensitätsabhängigkeit angibt: $C_2(I_{F1})$, der somit die Angabe der Intensität des gemessenen Fluoreszenzlichts in absoluten Einheiten ermöglicht.

$$C(\lambda_{F1}, I_{F1}) = C_1(\lambda_{F1}) \cdot C_2(I_{F1}) \quad (37)$$

Die absolute Transmission des optischen Systems und des Analysiermonochromators ist unabhängig von der Intensität des Fluoreszenzlichts, dagegen i.A. nicht die absolute Empfindlichkeit des Photomultipliers und die Ansprechwahrscheinlichkeit der Elektronik. Es zeigte sich jedoch, daß unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Messungen, eine Proportionalität zwischen Bestrahlungsstärke und Photostrom des Detektors gilt, und $C_2(I_{F1})$ dann einen konstanten Wert C' annimmt.

Die Bestimmung der Normierungsfunktion zur Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems ließ sich daher gemäß Gl. (37) in zwei Schritten durchführen:

- i) Bestimmung der relativen spektralen Normierungsfunktion $C_1(\lambda)$.
- ii) Ermittlung des Proportionalitätsfaktors C' (Absolutanschluß).

a) Bestimmung der relativen Normierungsfunktion.

Für den Vergleich von Messungen, die unter einheitlichen Bedingungen aufgenommen wurden, genügt häufig eine Normierung der gemessenen Spektren mit der relativen spektralen Normierungsfunktion. In die Funktion $C_1(\lambda_{F1})$ gehen im wesentlichen

der relative spektrale Transmissionsverlauf des Analysiermonochromators und die relative spektrale Empfindlichkeit der Photokathode des Detektors ein. Eine geeignete Wahl der optischen Anordnung, macht deren mögliche Beiträge, die durch den Absorptionsverlauf und die chromatische Aberration des optischen Systems gegeben sind, gering.

Zur Ermittlung der Funktion $C_1(\lambda_{F1})$ wurde der relative Transmissionsverlauf des Monochromators und die relative spektrale Quantenausbeute des Photomultipliers des jeweils eingesetzten Nachweissystems bestimmt. Für diese Messungen wurde als Strahlungsstandard eine Wolframbandlampe¹ verwendet, deren spektrale Strahldichte im zu untersuchenden Spektralbereich pyrometrisch bestimmt wurde. Im Verlauf einer vom Verfasser betreuten Diplomarbeit wurden verschiedene Kombinationen aus Gittermonochromatoranordnungen und Detektoren als mögliche Nachweissysteme untersucht, und deren relative spektrale Normierungsdatensätze $C_1(\lambda_{F1})$ erstellt / 91 /.

In den Fluoreszenzmessungen der vorliegenden Arbeit wurde das Nachweissystem mit einem Jarrel-Ash Gittermonochromator und dem EMI 9558QB Photomultiplier eingesetzt (s.Kap.III.5. u. 6.); die hierzu gehörende Normierungsfunktion $C_1(\lambda_{F1})$ ist in Abb. IV/4. dargestellt. Die Normierung eines gemessenen Anthracenspektrums mittels der relativen spektralen Normierungsfunktion $C_1(\lambda_{F1})$ wird in Abb. IV/5, demonstriert.

Bei Einsatz eines abgeänderten Nachweissystems muß lediglich ein anderer Normierungsdatensatz verwendet werden., der die abgeänderte spektrale Transmission des Monochromators und die veränderte spektrale Empfindlichkeit der Kathode berücksichtigt.

¹Freundlicherweise für diese Untersuchungen überlassen vom Institut für Angewandte Physik.

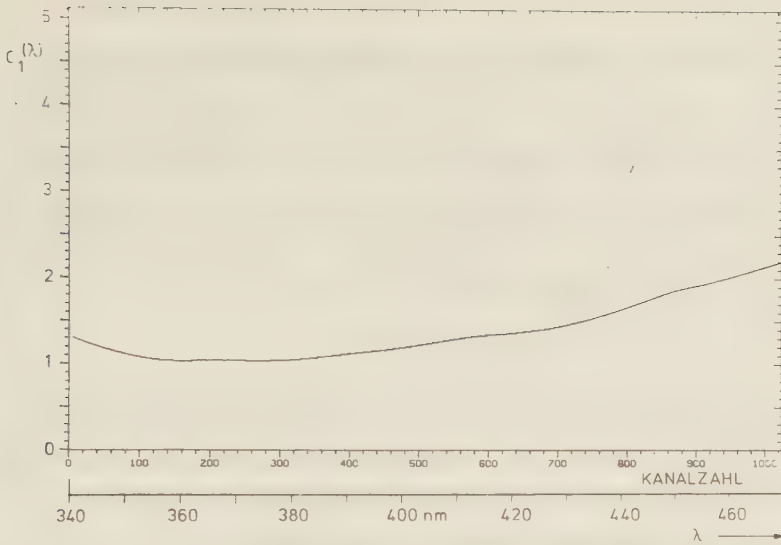


Abb.IV/4.: Relative spektrale Normierungsfunktion $C_1(\lambda)$ des verwendeten Nachweissystems (Gittermonochromator; FMI9558QB).

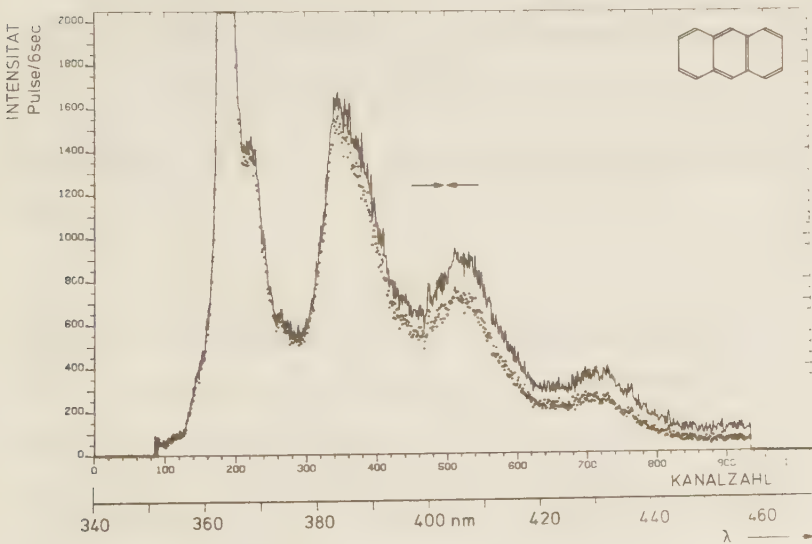


Abb.IV/5.: Demonstration der Normierung auf einheitliche spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems mit Hilfe der Normierungsfunktion $C_1(\lambda)$, am Beispiel eines Anthracenspektrums ($T=403\text{ K}$, $P=10^{-4}\text{ Torr}$, $\lambda_0=364\text{ nm}$). Meßdaten: punktiert, normiertes Spektrum: ausgezogene Linie.

b) Absolute Intensität des gemessenen Fluoreszenzlichts.

Soll die Intensität des gemessenen Fluoreszenzlichts in absoluten Einheiten, bzw. die Quantenausbeute der Fluoreszenz angegeben werden, so ist hierfür die Kenntnis der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems erforderlich, somit im allgemeinen Fall eine Bestimmung der Normierungsfunktion $C_2(I_{F1})$ für das verwendete Nachweissystem.

Das Nachweissystem besitzt einen linearen Arbeitsbereich, innerhalb dessen, für eine feste Wellenlänge λ_{F1} des Fluoreszenzlichts eine Proportionalität zwischen der Intensität des erfaßten Fluoreszenzlichts und dem Ausgangssignal besteht. Der Wert der maximalen Leistung, der den linearen Arbeitsbereich nach oben begrenzt, ist durch Eigenschaften des verwendeten Detektors gegeben, der eingesetzte 9558QB Photomultiplier arbeitet bis zu Zählraten $r \approx 10^4$ Pulse/s linear / 52 %. Liegt die gemessene Leistung des Fluoreszenzlichts innerhalb dieses Arbeitsbereichs, so ist die Kalibrierfunktion $C_2(I_{F1})$ eine Konstante C' . Dies ist im vorliegenden Experiment erfüllt. Hierdurch vereinfachen sich die Glen. (36,37) zu:

$$F(\lambda_{F1}, I_0 = \text{const}, n = \text{const}) = f(\lambda_{F1}, I_0 = \text{const}, n = \text{const}) \cdot C' \cdot C_1(\lambda_{F1})$$

mit $C' = \text{const.}$ (38)

Der Wert der Konstanten C' bestimmt sich für eine feste Wellenlänge λ_{F1} , durch den erfaßten Raumwinkel des Fluoreszenzlichts, die absolute Empfindlichkeit des Photomultipliers und die Verstärkung der Elektronik zur Verarbeitung der Anodenpulse, d.h. die Zähleffizienz des Photonen Zählsystems.

Die Abschätzung von C' (364 nm) ergab für einen Raumwinkel $d\Omega = 2,5 \pm 0,5$ sr, die Transmission der Optik und des Monochromators $T = 0,2 \pm 0,1$, die absolute Empfindlichkeit des Photomultipliers und der Elektronik von $0,08 \pm 0,01$ Ausgangspulse/einfallendes Photon den Wert $C' = (4 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ Ausgangspulse/einfallendes Photon.

Als Experiment hierzu wurden im Verlauf einer zweiten, vom Verfasser betreuten Diplomarbeit / 92 /, die absolute Intensität des gemessenen Lichts bestimmt, d.h. ein Absolutanschluß hergestellt, indem die absolute Transmission des Monochromators, die absolute Empfindlichkeit des Photomultipliers und die Verstärkung der Elektronik gemessen wurden.

Für eine gegebene Anordnung lassen sich genauere Aussagen sicher dann gewinnen, wenn die absolute Empfindlichkeit des Nachweissystems als Ganzes bestimmt wird, und diese Messung unter identischen Bedingungen wie die Fluoreszenzmessungen erfolgt.

Glücklicherweise gibt es auch eine Lichtquelle bekannter spektraler Strahldichte mit einer Geometrie, die den effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereich simulieren kann, und es somit ermöglicht, den Kalibrierfaktor C' direkt zu bestimmen. In dieser Messung wird das Rayleigh - Streulicht aufgenommen, das an Laborluft im effektiven Volumen entsteht. Hieraus ergibt sich ein Wert

$C' = (4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ Ausgangspulse/einfallendes Photon.

(Einzelheiten s. Kap. IV.6.).

IV.6. Messung des Rayleigh Streulichts eines Molekülstrahls zur Normierung von Fluoreszenzspektren auf einheitliche Teilchenzahldichte des Molekülstrahls und zur Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems.

Die Zahl der Moleküle im effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Volumen V_{eff} , wird charakterisiert durch die Angabe der Teilchenzahldichte n , sie ist für die verwendete Effusionsquelle gegeben durch den Dampfdruck der jeweiligen Substanz in der Quelle, der durch die Temperatur des Quellenbereichs eingestellt wird, und den Leitwert der Düse. Variiert man in Untersuchungen an einer bestimmten Strahlsubstanz die Molekültemperatur, so stellen sich infolgedessen unterschiedliche Teilchenzahldichten n ein, und die gemessenen Fluoreszenzspektren müssen jeweils auf einheitliche Teilchenzahldichte $\bar{n}$ normiert werden. In Untersuchungen an verschiedenen Substanzen mit unterschiedlichem Dampfdruckverlauf, ist eine Normierung der gemessenen Fluoreszenzspektren auf eine einheitliche Teilchenzahldichte um so dringlicher.

Die Teilchenzahldichten des Molekülstrahls lassen sich experimentell durch Messungen des Rayleigh Streulichts bestimmen, wenn der Rayleigh Streuquerschnitt bekannt ist. Die Normierung auf einheitliche Teilchenzahldichte $\bar{n}$ setzt jedoch nicht die explizite Kenntnis des Rayleigh Streuquerschnitts voraus, und auch Fluoreszenzmessungen, die an verschiedenen Verbindungen erfolgten, können unter der Annahme eines einheitlichen Streuquerschnitts innerhalb eines bestimmten Fehlers auf eine einheitliche Teilchenzahldichte normiert werden.

Messungen des Rayleigh Streulichts an Laborluft gestatten eine Simulation des fluoreszierenden Volumenstrahlers durch eine Lichtquelle bekannter spektraler Strahldichte und hierdurch die Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems für eine feste Wellenlänge.

Werden mehrere Emissionslinien gleichzeitig eingestrahlt, so läßt sich aus dem Rayleigh Streulicht, das an einem Molekülstrahl konstanter Teilchenzahldichte entsteht, das Leistungsverhältnis der Emissionslinien ermitteln.

a) Messung des Rayleigh Streulichts an einem Molekülstrahl.

Die Beobachtung des Rayleigh Streulichts der Wellenlänge λ erfordert die Einhaltung zweier Bedingungen:

i) Nimmt man einen Durchmesser d der streuenden Gebilde an, so muß gelten $d \ll \lambda$.

ii) Für den gegenseitigen Abstand a der streuenden Moleküle ist $a \gtrsim \lambda$ notwendig.

Die erste Bedingung ist für die Streuung an einzelnen Molekülen erfüllt. Für den gegenseitigen Abstand a der Moleküle gilt $a \sim n^{-1/3}$. Die zweite Bedingung ist daher gleichbedeutend mit $n \lambda^3 \lesssim 1$. Dies ist bis zu den im vorliegenden Experiment maximal möglichen Teilchenzahldichten des Strahls von $n = 10^9 / \text{mm}^3$ (vergl. Kap. III.2.) im effektiven Volumen erfüllt, daher ist unabhängige Streuung an einzelnen Molekülen zu erwarten.

Das einfallende Licht ist linearpolarisiert und besitzt die Intensität I_0 , dann gilt für die Intensität des in V_{eff}

entstehenden Streulichts $I_{\text{streu}}(\vartheta)$, das unter einem Winkel ϑ zur Polarisationssebene des einfallenden Lichts gemessen wird die Rayleighformel (es wird eine statistische Orientierung der Moleküle vorausgesetzt):

$$I_{\text{streu}}(\vartheta) = I_0 R \frac{\text{eff}}{L^2} (\sin^2 \vartheta) \quad (39)$$

R ist der Rayleigh Streukoeffizient und L der Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor.

Für ein verdünntes Gas und einen Streuwinkel $\vartheta = 90^\circ$ ergibt sich der Rayleigh Streukoeffizient nach / 93,94 / zu

$$R(\vartheta = 90^\circ) = \pi^2 / 2 \lambda^4 (\mu^2 - 1) 1/n \cdot \frac{(6 + 6\Delta\mu)}{(6 - 6\Delta\mu)} \quad (40)$$

C

μ ist die Brechzahl, n die Teilchenzahldichte und Δ die Depolarisation. Der Cabannes Faktor C unterscheidet sich für optisch symmetrische Moleküle nur wenig von 1, für Moleküle mit großen optischen Anisotropien besitzt er Werte von 1,5. Eine Abschätzung von C kann über Depolarisationswerte ähnlich gebauter Verbindungen erfolgen / 95/, für die untersuchten Heterocyclen wird ein einheitlicher Wert für C angenommen.

In größerem Abstand von einer Absorptionsbande wird der Rayleigh Streukoeffizient $R(\vartheta = 90^\circ)$ somit durch $1/\lambda^4$ bestimmt, mit einer gewissen Abhängigkeit vom Brechungsindex, in der unmittelbaren Umgebung einer Absorptionsbande spielt dagegen $(\mu^2 - 1)$ die entscheidende Rolle. Für Substanzen mit unterschiedlicher Lage der Absorptionsbanden wird hierdurch die Grenze der vorgenommenen Normierung bestimmt, für Messungen an einer Strahlsubstanz ist jedoch eine Normierung auf einheitlich Teilchenzahldichte des Molekülstrahls mit Hilfe des Streulichts möglich.

b) Normierung des Molekülstrahls auf einheitliche Teilchen-
zahldichte.

Die Untersuchung der Teilchenzahldichte eines Molekülstrahls mit Hilfe der Streulichtmessung geschah zunächst an einer Simulationssubstanz, für die die Wellenlänge des Anregungslichts niederenergetisch gegenüber dem Absorptionsspektrum lag. Als Simulationssubstanz wurde 2,5-Diphenyloxazol (POP) genommen. Molekülstrahlen wurden für Quellentemperaturen T_Q zwischen $100^{\circ}\text{C} \lesssim T_Q \lesssim 230^{\circ}\text{C}$ erzeugt. Die gemessenen Streulichtzählraten waren proportional zum Dampfdruck in der Quelle.

Im Anschluß an die Testmessungen mit der Simulationssubstanz POP wurden Streulichtmessungen an einer Verbindung durchgeführt, die unter den Bedingungen des Experiments auch Fluoreszenzlicht aussendet. Dies geschah am Anthracen. Mit Hilfe der Streulichtmessungen wurde versucht, die Teilchenzahldichte des Molekülstrahls zu optimieren.

Die Untersuchungen wurden jeweils mit zwei Wellenlängen des Anregungslichts durchgeführt. Für jede der beiden Anregungslinien ($\lambda_1 = 351 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 364 \text{ nm}$) wurde eine Zunahme des Streulichts proportional zum Dampfdruck des Anthracens in der Quelle gemessen.

Somit können Messungen des Streulichts am Anthracen ebenfalls zur Normierung auf einheitliche Teilchenzahldichte des Molekülstrahls herangezogen werden. Aus den vorgenommenen Untersuchungen läßt sich die jeweilige Teilchenzahldichte berechnen, wenn der Streukoeffizient explizit bekannt ist.

c) Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Nachweissystems für eine feste Wellenlänge.

Ein Experiment an einer Streusubstanz mit bekanntem Streukoeffizienten gestattet es, die Empfindlichkeit des Nachweissystems für eine feste Wellenlänge zu bestimmen. Diese Messung ließ sich am einfachsten an Laborluft unter Normaldruck durchführen.

Aus der Literatur wird der Rayleigh Streukoeffizient für Laborluft entnommen / 96 /: $R_{\text{Luft}}(430\text{nm}) = 2,1 \cdot 10^6 / \text{m}$. Mit dem hieraus berechneten Wert $R_{\text{Luft}}(364\text{nm})$ ergibt sich aus den vorgenommenen Streumessungen die Empfindlichkeit der experimentellen Anordnung zur Aufnahme von Streulicht zu $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ Ausgangspulse / Streulicht Photon. Dieser Wert ist vergleichbar mit C' .

Hieraus läßt sich, für ein Signal/Rausch Verhältnis ≥ 10 , das für ein vernünftiges Spektrum erforderlich ist, die experimentelle Nachweisgrenze für die Wellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ angeben zu $(2 \pm 1) \cdot 10^{-15} \text{ W}$ innerhalb der Bandbreite des Monochromators von $\Delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$.

Im Experiment wurde ein Polarisationsrotator¹ verwendet, der eine genauere Bestimmung des apparativen Untergrunds, der durch Reflexion und Streureflexion entsteht, ermöglichte.

¹ Spectra Physics, Mountain View, Cal., USA, Broadband Polarisation Rotator, Mod. 310-21, freundlicherweise überlassen vom Zentralinstitut für Biomedizinische Technik.

d) Bestimmung der relativen Leistung von Laser Emissions-
linien durch Streulichtmessungen.

Das Leistungsverhältnis von mehreren, simultan eingestrahlten Emissionslinien konnte mit dem Leistungsmeßsystem (s. Anhang B) nicht bestimmt werden. Es kann jedoch experimentell relativ einfach durch Messung des Streulichts, das an einem Molekülstrahl mit konstanter Teilchenzahldichte entsteht, bestimmt werden, wenn gewährleistet ist, daß sich die Intensität des Anregungslichts und die absolute Empfindlichkeit des Nachweisystems während dieser Messung nicht verändern. Die Intensität des Streulichts $I_{\lambda \text{ Streu}}(90^\circ)$, gemessen unter $\vartheta = 90^\circ$ zur Polarisationssebene des Lasers, ist dann jeweils proportional zu $I_0(\lambda)$. Die Proportionalitätskonstante enthält neben dem Streukoeffizienten nur feste apparative Parameter.

Messungen am Anthracenmolekülstrahl ergaben für die beiden Emissionslinien des Argon Ionenlasers $\lambda_1 = 351 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 364 \text{ nm}$ das Intensitätsverhältnis $I(\lambda_1)/I(\lambda_2) = 1,12 \pm 0,05$.

Diese Messungen gestatten es natürlich auch, die Abschwächung der Intensität einer Anregungslinie durch die Verwendung des Beleuchtungsmonochromators zu bestimmen.

Diese Abschwächung beträgt für jede der beiden UV- Emissionslinien des Argon Ionenlasers $0,30 \pm 0,05$.

Vergleichbare Werte ergeben sich hierfür auch mit dem Leistungsmeßsystem.

IV.7. Numerische Verarbeitung der Spektren.

Für jedes Experiment, das an einer bestimmten Meßsubstanz der Molekültemperatur T , bei der Teilchenzahldichte n des Strahls und der Intensität des Anregungslichts I_0 durchgeführt wurde, liegen Meßdaten der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts, des Untergrunds, sowie Kalibrierdaten auf Lochstreifen vor (s. Kap. III.7.).

Aus diesen Messungen soll nun das wahre Fluoreszenzspektrum, die Quantenausbeute der Fluoreszenz und, falls sie für die untersuchten Verbindungen aufgelöst gemessen werden kann, die Schwingungsstruktur der Spektren ermittelt werden.

Hierfür müssen die Messungen zunächst auf vergleichbare experimentelle Bedingungen gebracht, und Einflüsse der Meßapparatur auf die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts berücksichtigt werden. Anhand der Abbildung IV/ 4. werden Bemerkungen zur technischen Durchführung der numerischen Verarbeitung gemacht.

Aus den Datensätzen der gemessenen Spektren und der Untergrundverteilungen, die auf Lochstreifen im ASCII Code vorliegen, werden zunächst Bibliotheksmagnetbänder vom Analysier und Auswert Typ (AAS Typ)' angelegt. Dies geschieht mit Hilfe von Einleseprogrammen''. Die Auswertung der Spektren kann nun auf im Hause vorhandenen Rechenanlagen (PDP 15, PDP 7, PDP 11), stattfinden.

' Analysier und Auswertprogramm AAS / 97 /.

'Eingabeprogramme für Lochstreifen im ASCII Code zur Anlage von Bibliotheksmagnetbändern vom AAS Typ.

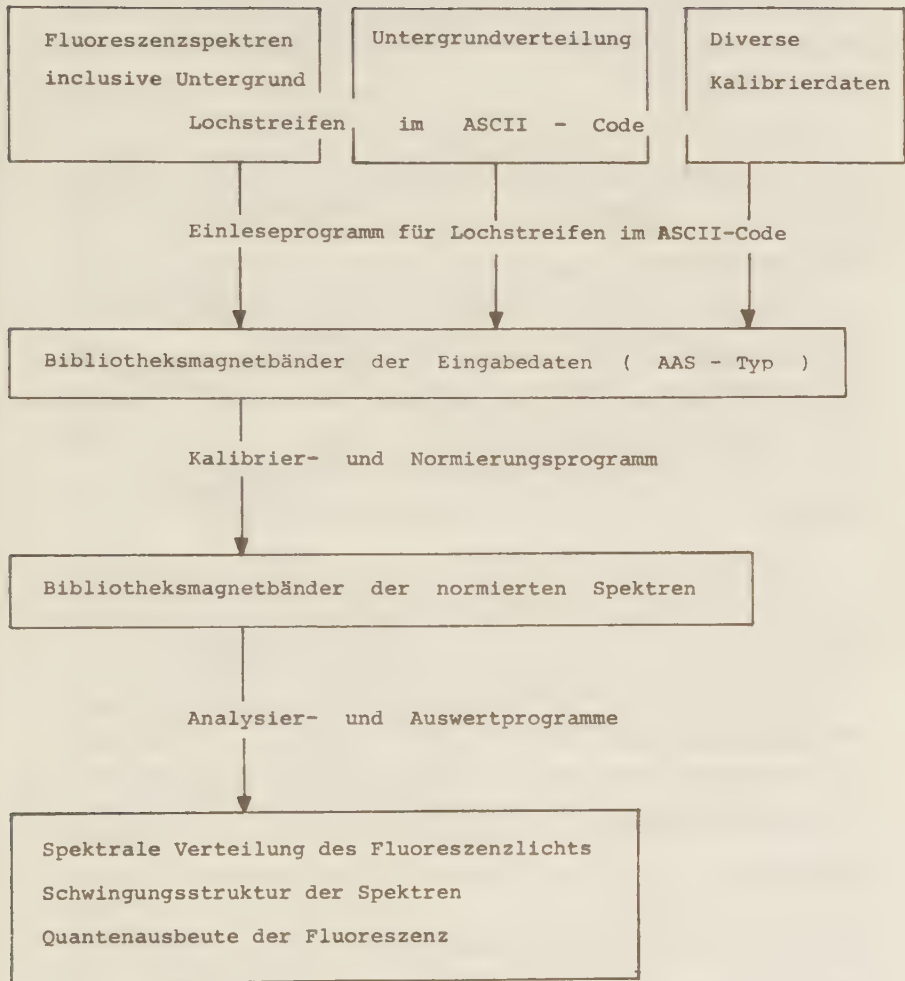


Abb. IV/6.: Technische Durchführung der numerischen Verarbeitung der Messungen.

Zunächst werden einheitliche experimentelle Bedingungen eingestellt, was mittels Kalibrier- und Normierungsprogrammen geschieht. Die erforderlichen Kalibrierfunktionen liegen als Datensätze vor:

- i) Eichlinien als Marken für die Wellenlängeneichung.
- ii) Normierungsdatensatz zur Einstellung einer einheitlichen Intensität des Anregungslichts, in den meisten Fällen ein konstanter Faktor.
- iii) Normierungsdatensatz zur Einstellung einer einheitlichen spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems.
- iv) Datensatz zur Korrektur des Dunkelstroms des Detektors.
- v) Datensatz der Untergrundmessung.
- vi) Normierungsfaktor zur Einstellung einer einheitlichen Teilchenzahldichte $\bar{n}$ in den verschiedenen Messungen.

Die Ermittlung der Kalibrierdaten und die Durchführung der Normierung wurde in Kap IV.2. mit IV.6. behandelt. Im Anschluß an das Normierungsverfahren wurden Bibliotheksmagnetbänder der normierten Messungen angelegt. Weitere Untersuchungen können mit der im Hause verfügbaren Programmbibliothek an Analysier und Auswerteprogrammen¹ durchgeführt werden.

Aus dem in äquidistanten Wellenlängenschritten aufgenommenen Datensatz der Fluoreszenzspektren, wird die Quantenverteilung des Fluoreszenzlichts errechnet. Die Darstellung der Spektren erfolgt dann entsprechend der Energie der Photonen im Bereich $2,6 \text{ eV} \leq h\nu \leq 3,6 \text{ eV}$ (ihm entspricht der Wellenzahlbereich $(\tilde{\nu} = 1/\lambda)$ von 21300 cm^{-1} bis 29400 cm^{-1} .

¹ z.B. A15 Programm aus / 98 /.

Die weitere Auswertung der Spektren umfaßt die Untersuchung der Verteilung des wahren Fluoreszenzspektrums, somit die Ermittlung der Schwingungsstruktur der Spektren, und die Bestimmung der Fluoreszenzausbeute ϕ_{Fluor} .

Die Möglichkeiten der verfügbaren Auswertprogramme erwiesen sich hierfür als sehr vorteilhaft. Sie gestatten die Bestimmung von Linienschwerpunkten, die Integration der Messungen, die Kompression von Spektren mit sehr niedriger Zählrate, die Addition von unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren ("Spektrenakkumulation"), die Eingabe von Fitkurven, sowie die graphische Darstellung der Spektren mit Zeichenprogrammen.

Die Ermittlung der Schwingungsstruktur kann, in einer Ausbaustufe des Programms, erfolgen durch vollständige Kurvenanalyse bei sich überlagernden Schwingungsbanden, beispielsweise durch Simulation des Spektrums durch eine Summe von Gaußkurven, die wegen der asymmetrischen Rotationsenvelope der Vibrationslinien asymmetrisch verbreitert sind. Durch die Spektrenakkumulation kann das Signal/Rausch Verhältnis der Spektren vergrößert werden, ohne daß hierfür eine Vergrößerung der Meßzeit eines Einzelexperiments erforderlich ist.

Wird der Anthracendampf als Fluoreszenzstandard genommen, so ist es auch hierdurch möglich, die absoluten Fluoreszenzausbeuten von untersuchten Heterocyclen durch Vergleich anzugeben.

Im einzelnen geht das Verfahren der Auswertung aus den Messungen in Kap. V. und VI. hervor.

V. Untersuchungen an einem Anthracenmolekülstrahl
und Messung des Fluoreszenzspektrums des Anthracens
unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

V.1. Anthracen, eine geeignete apparative Testsubstanz.

Zur Untersuchung der erstellten Meßapparatur ist prinzipiell eine Testsubstanz notwendig, deren physikalische Daten, wie Dampfdruckverlauf, Absorptionsspektrum, spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts und Fluoreszenzausbeute bereits bekannt sind, deren Zersetzungstemperatur hoch ist, und deren photochemische Stabilität groß ist. Diese Substanz kann dann beispielsweise als Primärstandard verwendet werden.

Von der apparativen Seite her stellen sich als Auswahlkriterien folgende Anforderungen an die Testsubstanz:

- i) Die Testsubstanz soll eine vergleichbare Molekülgröße wie die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Heterocyclen besitzen.
- ii) Der Verlauf der Dampfdruckkurve muß derart sein, daß sich innerhalb des Arbeitsbereichs der Quelle, die geforderten Teilchenzahldichten $n \gtrsim 10^9 / \text{mm}^3$ im Strahl erreichen lassen.
- iii) Die Daten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren für die Dampfphase sollten bereits vorliegen. In den vorliegenden Untersuchungen waren die verfügbaren Wellenlängen des Anregungslichts vorgegeben, dies schränkte die Wahl der Testsubstanz auf eine kleine Zahl von Verbindungen ein.
- iv) Die Testsubstanz muß nach Möglichkeit in hochgereinigter Form verfügbar sein.

Da ein Großteil der Messungen der vorliegenden Arbeit an dieser Verbindung erfolgt, war auch eine Substanz wünschenswert, die Untersuchungen der Vibrationsstruktur ermöglichte.

Als geeignete Testsubstanz für Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl, die obige Auswahlkriterien erfüllt, wurde Anthracen gewählt. Diese Substanz gestattet es, die Meßmethodik und Eigenschaften der Meßapparatur zu demonstrieren. Von Vorteil war nun besonders, daß mit Anthracen als Ausgangssubstanz für weitere Untersuchungen am Molekülstrahl eine hochgereinigte Verbindung zur Verfügung stand, da es möglich ist, diese Substanz durch Zonenschmelzen sehr effektiv zu reinigen. Folgende Reinigungsprozesse wurden durchgeführt:

- i) Flüssigkeitschromatographie auf Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe I, Firma Woelm, Eschwege) mit Petroleumbenzin (Siedebereich 50-70° Nr. 910 der Firma Merck). Die Säulenlänge betrug 2 m , Substanzmenge ca. 20 g.
- ii) Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde das auskristallisierte Anthracen zweimal Vakuumsublimiert.
- iii) Zonenschmelzen (100 Durchgänge).

Über die verschiedenen Messungen, die mit Anthracen als apparativer Testsubstanz erfolgten, wurde bereits berichtet (vergl. Kap. III., IV.). Es gelang mit Anthracen einen Molekülstrahl herzustellen, und dessen Teilchenzahldichte im effektiv zur Fluoreszenz beitragenden Volumen in einem weitem Druck- und Temperaturbereich der Quelle zu optimieren, und schließlich auch eine Langzeitstabilität der Effusionsquelle von 10 h zu erreichen. Im folgenden soll nun über Fluoreszenzexperimente mit Anthracen detailliert berichtet werden.

' Für die Überlassung des gereinigten Anthracens danke ich Herrn Prof. Dr. Scharmann und Herrn Dipl.Phys. Falter, Physikalisches Institut der Universität Gießen.

V.2. Fluoreszenzexperimente am Anthracenmolekülstrahl.

Anthracen bietet über den Rahmen einer apparativen Testsubstanz hinaus interessante Möglichkeiten für Fluoreszenzexperimente. Die Molekülgröße liegt über der des sogenannten "intermediate Case" (vergl. Robinson /22/), für den es in Untersuchungen am Dampf unter niedrigem Druck gelingt, eine aufgelöste Schwingungsstruktur in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu messen. In Experimenten mit großen organischen Molekülen gelang die Messung aufgelöster Schwingungsstruktur bisher nur am Benzoldampf. An dieser Verbindung wurden in den letzten Jahren zahlreiche Experimente am Dampf in statischer Form durchgeführt (vergl. z.B. / 16,17,99,100 /). Natürlich war Benzol daher auch für das vorliegende Experiment am Molekülstrahl als Strahlsubstanz interessant, diese Verbindung konnte aber in dieser Arbeit wegen der energetischen Lage ihres Absorptionsspektrums nicht untersucht werden, da keine geeigneten Anregungslinien zur Verfügung standen.

Aufgrund der Molekülgröße des Anthracens ist eine nicht aufgelöste Struktur der am Dampf gemessenen Spektren zu erwarten. Bereits Pringsheim / 101 / konnte jedoch eine "diffuse Struktur" in den Fluoreszenzspektren beobachten, die von Härtdl und Scharmann / 102 / und weiteren Autoren in der Folgezeit bestätigt wurde. Absorptionmessungen am Anthracendampf von Byrne und Ross / 103 / zeigten außerordentlich schmale Absorptions-"linien" im Bereich des rein elektronischen Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$. Das absolute Maximum dieser "Linien" konnte als rein elektronischer Übergang des Anthracens interpretiert werden.

Anthracen kann als Strahlsubstanz eines Molekülstrahls, der aus einer Effusionsquelle entsteht, entsprechend seinem Dampfdruckverlauf (vergl. Kap. III.2.), bei Temperaturen $T < 450$ K untersucht werden. Im Molekülstrahl liegen "isolierte Moleküle" vor. Wird nun für das "isolierte" Anthracenmolekül die Annahme Adiabasie, die harmonische Näherung und die Condon Näherung verwendet, und werden die nur geringen Energieunterschiede entsprechender Vibrationen des Grundzustands S_0 und des elektronisch angeregten Singulettzustands S_1 berücksichtigt, dann dürfen daher nach Absorption einer Photonenenergie, die genau der Differenz der rein elektronischen Zustände entspricht, nur total symmetrische Schwingungen auftreten.

Da die Rotationsenvelope der Vibrationslinien im Absorptionsspektrum des Anthracendampfs jeweils eine Halbwertsbreite von nur ca. $5 \cdot 10^{-3}$ eV besitzt / 48,49 /, die minimale Energie symmetrischer Normalschwingungen aber um eine Größenordnung höher ist, darf für obige Annahmen, im Experiment an isolierten Molekülen, auch ein diskreter Anteil des emittierten Fluoreszenzspektrums erwartet werden. Diese Situation ändert sich bereits dann, wenn die Anregungsenergie verschieden von der Energiedifferenz des rein elektronischen Übergangs ist.

In den historischen Messungen von Pringsheim / 101 / konnte die "Linienstruktur" des Fluoreszenzlichts am statischen Anthracendampf bei einem Druck $P < 1$ Torr beobachtet werden, nach einer Anregung mit der Cadmium Linie der Wellenlänge $\lambda = 361,1$ nm. Die Absorption dieser Wellenlänge bewerkstelligt den rein elektronischen Absorptionsübergang des Anthracenmoleküls der Energiedifferenz $\Delta E_{00} = 3,433$ eV.

In der vorliegenden Arbeit bestand die Möglichkeit, erstmalig Fluoreszenzexperimente am Anthracenmolekülstrahl durchzuführen; der Strahldruck liegt immer bei $P < 10^{-3}$ Torr, die Molekülttemperaturen können zwischen $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ eingestellt werden (vergl. Kap. III.2. und Anhang A.2.). Da im Molekülstrahl isolierte Moleküle vorliegen, deren Energieniveaus nicht durch Stöße verbreitert sind, können sich hieraus ergebende Konsequenzen in den Spektren festgestellt werden.

Als Anregungsenergien für die in dieser Arbeit vorgenommenen Fluoreszenzmessungen standen die vier Emissionslinien des Argon- und Krypton Ionenlasers im nahen UV (s. Kap. III.4.) zur Verfügung. Die "ideale" Situation wie in den Experimenten von Pringsheim, d.h. die Übereinstimmung der Anregungsenergie E_0 mit der Energiedifferenz des rein elektronischen Übergangs

$$\Delta E_{00} : \\ E_0 = \Delta E_{00}$$

ist mit diesen Linien nicht realisiert. Eine dieser Linien, die 364 nm Linie des Argon Ionenlasers liegt niederenergetisch gegenüber dem rein elektronischen Absorptionsübergang des Anthracenmoleküls, mit einer Energiedifferenz $\Delta E = - 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$, sämtliche weiteren verfügbaren UV Emissionslinien liegen auf der hochenergetischen Seite des rein elektronischen Übergangs, mit energetischen Abständen bis zu maximal $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$.

a) Anregung mit der 364 nm UV Linie des Argon Ionenlasers.

Wird zur Anregung der Anthracenmoleküle die UV Emissionslinie der Wellenlänge $\lambda = 363,789 \text{ nm}$ des Argon Ionenlasers eingestrahlt, so reicht die Energie der Photonen $E_0 = 3,4081 \text{ eV}$ nicht aus, um den rein elektronischen Absorptionsübergang des Anthracendampfs ($S_{00} \rightarrow S_{10}$) mit der Energiedifferenz $\Delta E_{00} = 3,433 \text{ eV}$ zu bewerkstelligen. Aus den Experimenten von Byrne und Ross / 103 /, sind auf der niederenergetischen Seite des rein elektronischen Absorptionsübergangs schwache, außerordentlich schmale Absorptionslinien bekannt, deren mittlerer Abstand ca. $3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ beträgt und die in größerem Abstand von ΔE_{00} aufgrund ihrer Zahl und Dichte unauflösbar werden. Sie bilden das aus der Literatur (z.B./4/) bekannte Absorptionsmaximum des Anthracendampfs, das somit heißen Banden zugeordnet werden kann.

Im vorliegenden Experiment am Anthracenmolekülstrahl lautet die Anregungsbedingung:

$$E_0 = \Delta E_{00} - \Delta E ; \text{ mit } \Delta E = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad (41)$$

Die Energiedifferenz ΔE ist kleiner als die niedrigsten energetischen Abstände von Normalschwingungen des Anthracens. Die Energie E_0 , die einem Molekül durch Absorption eines Photons zugeführt wird, beträgt in Born-Oppenheimer-Näherung und bei Vernachlässigung der Rotationsenergie:

$$E_0 = (E_{el} + E_{vib})_{S1} - (E_{el} + E_{vib})_{S0} \quad (42)$$

Die Vibrationsenergien des Grundzustands $E_{vib,S0}$ und des elektronisch angeregten Zustands $E_{vib,S1}$ lauten (vereinfacht):

$$E_{\text{vib}, S_0} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar \left(\frac{1}{2} \omega_i + n_i \omega_i \right) \quad (43)$$

und

$$E_{\text{vib}, S_1} = \sum_{i'=1}^{3N-6} \hbar \left(\frac{1}{2} \omega_{i'} + n_{i'} \omega_{i'} \right) \quad (44)$$

Die Summation wird über die verschiedenen Normalschwingungen ω_i und $\omega_{i'}$, des Grundzustands S_0 und des elektronisch angeregten Zustands S_1 mit den Quantenzahlen n_i bzw. $n_{i'}$, durchgeführt. Aus Gl. (42) ergibt sich, mit der Energiedifferenz des rein elektronischen Zustands ΔE_{00} :

$$E_0 = \Delta E_{00} + \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar n_i \omega_i - \sum_{i'=1}^{3N-6} \hbar n_{i'} \omega_{i'}, \quad (45)$$

Die Anregungsbedingung Gl. (41) ist somit gleichbedeutend mit:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar n_i \omega_i - \sum_{i'=1}^{3N-6} \hbar n_{i'} \omega_{i'}, \quad (46)$$

Da die Vibrationsenergien des S_1 Zustands für vergleichbare Quantenzahlen aufgrund der unterschiedlichen Krümmung der Potentialhyperflächen immer niedriger als die des S_0 Zustands liegen, ist die rechte Seite der Gleichung (46) immer positiv.

Das Anthracenmolekül besitzt $N = 24$ Atome und somit $3N - 6 = 66$ Normalschwingungen, von denen bei den Temperaturen der Experimente verschiedene angeregt sind. Photonen der Energie $h\nu = 3,4081 \text{ eV}$ können entsprechend Gl. (46) nur von solchen Molekülen des Strahls absorbiert werden, deren Besetzung des Grundzustands für die jeweilige Temperatur

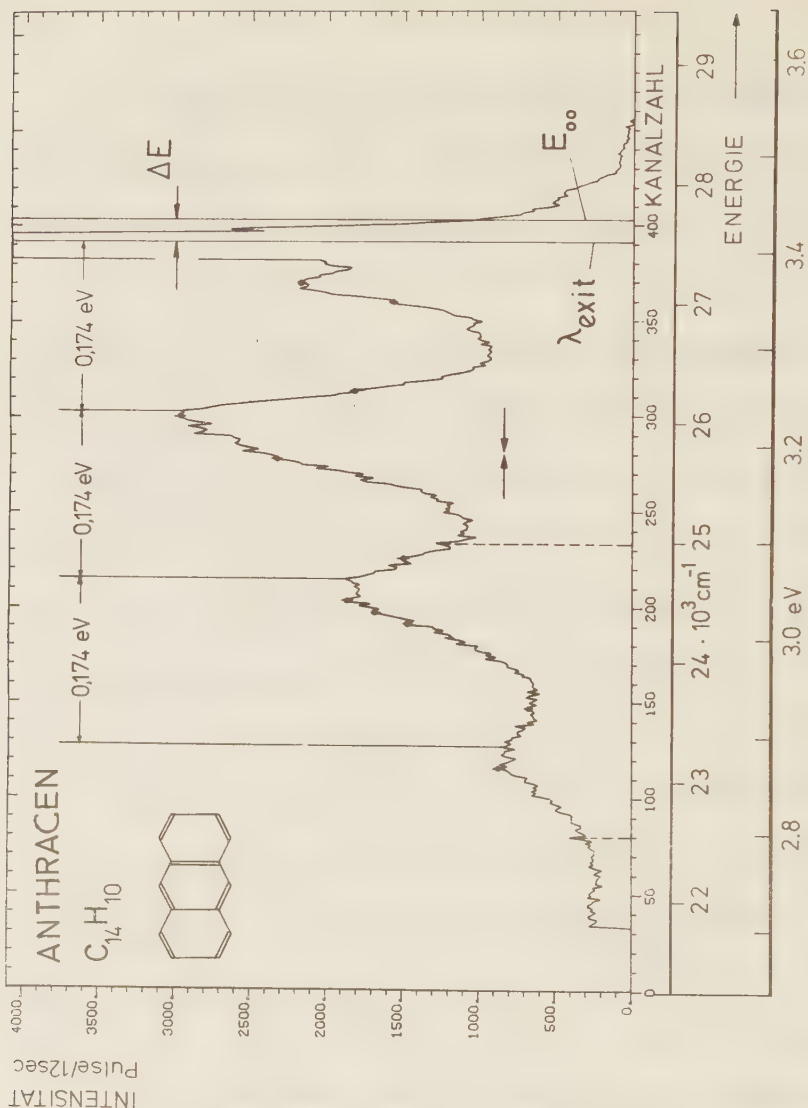
des Experiments eine Differenz der Vibrationsenergien des S_0 und S_1 Zustands von $\Delta E_{\text{vib}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ eV aufweist. Das Experiment am Molekülstrahl ermöglicht die hierfür erforderliche Temperatur der Strahlmoleküle, und erlaubt somit die selektive Absorption.

Als Ergebnis dieser selektiven Anregung besitzt der angeregte elektronische Zustand der Moleküle ebenfalls eine Vibrationsenergie. In einem Experiment am Molekülstrahl kann eine intermolekulare Vibrationsrelaxation durch Stoßprozesse nicht eintreten. Wenn nun auch intramolekulare Vibrationsrelaxation nicht eintritt, z.B. weil die Vibrationsenergie des angeregten Zustands hierfür nicht ausreicht, wird die Vibrationsenergie des Anregungszustands bis zur Emission beibehalten werden. Der angeregte Vibrationszustand des S_1 Zustands bildet dann den Anfangszustand für die Fluoreszenz. In diesem Fall kann, entsprechend den obigen Annahmen, ein diskreter Anteil in der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts zu beobachten sein, der um die Energie ΔE niederenergetisch verschoben auftritt und eine Vibrationsanalyse für Energien des Fluoreszenzlichts E_{F1} gemäß:

$$E_{F1} = (\Delta E_{00} - \Delta E) - \sum_{i=1}^{3N-6} h n_i \omega_i \quad (47)$$

gestatten wird. Zusätzlich ist eine breite unaufgelöste Verteilung des Fluoreszenzspektrums zu erwarten.

Innerhalb des möglichen Arbeitsbereichs der Effusionsquelle wurden Fluoreszenzmessungen mit Molekültemperaturen T zwischen $353 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$ durchgeführt, die Strahldrucke lagen in diesen Messungen bei $P < 10^{-3}$ Torr. In Abb. V/1. ist die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts dargestellt,



INTENSITÄT
Pulse/12sec

Abb. V/1.: Fluoreszenzspektrum des Anthracens, gemessen am Molekülstrahl, Strahldruck $P = (5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ Torr, Anregungswellenlänge $\lambda_{exit} = 363,789$ nm, Molekültemperatur $T = 403$ K. Aus Gründen einer Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses wurde eine Kompression der gemessenen Verteilung auf 512 Kanäle durchgeführt. Für einige Meßpunkte wurde der statistische Fehler eingezeichnet. Für diese Anregungswellenlänge ist eine Vibrationsstruktur der Fluoreszenzspektren festzustellen.

das am Anthracenmolekülstrahl bei der Molekültemperatur $T = 403 \text{ K}$ gemessen wurde. Entsprechend den Ausführungen in Kap. IV. wurden einheitliche apparative Bedingungen eingestellt (die relative Spektrometerempfindlichkeit ist berücksichtigt etc.). Aus Gründen der Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses wurde zusätzlich eine Kompression der Meßdaten auf den Bereich von 512 Kanälen durchgeführt; die Auflösung des dargestellten Spektrums reduziert sich hierdurch auf ca. $0,4 \text{ nm}$. Die Spektren zeigen eine Linienstruktur, die geringfügig über dem statistischen Fehler liegt, der eine nicht auflösbare Verteilung überlagert ist.

Da nach Akkumulation mehrerer Spektren eine Vibrationsanalyse der unter diesen Bedingungen am Molekülstrahl gemessenen Spektren mit den Energien einiger total symmetrischer Schwingungen des Anthracenmoleküls von $0,05 \text{ eV}$, $0,115 \text{ eV}$, $0,128 \text{ eV}$, $0,145 \text{ eV}$, $0,157 \text{ eV}$, $0,174 \text{ eV}$, $0,194 \text{ eV}$, $0,205 \text{ eV}$ möglich ist, wird geschlossen, daß die Energiedifferenz $\Delta E = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$, die bei dieser Anregung mit der Emissionslinie $\lambda_0 = 363,789 \text{ nm}$ zum rein elektronischen Übergang des Anthracenmoleküls fehlt, offenbar nicht Vibrationsenergien des S_1 Zustands erfordert, die grundsätzlich immer zu intramolekularer Vibrationsrelaxation führen.

Die Messungen zeigten weiter einen Anstieg der Fluoreszenzausbeute mit zunehmender Temperatur der Moleküle. Für eine Differenz der Molekültemperaturen von 10 K wurde das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten

$$\phi(T=403 \text{ K}) / \phi(T=393 \text{ K}) = 1,51 \pm 0,15 \text{ gemessen.}$$

Die vorgenommenen Untersuchungen legen es nahe, den Anstieg der Fluoreszenzausbeute mit der Temperatur auf die höhere thermische Besetzung der Vibrationsunterzustände des Grundzustands zurückzuführen, in die selektive Absorption erfolgt.

b) Anregung mit der 351 nm UV Linie des Argon Ionenlasers.

Für die UV Linie der Wellenlänge $\lambda_o = 351,112 \text{ nm}$ ist die Energie der absorbierten Photonen $E_o = 3,531 \text{ eV}$ größer als die Energiedifferenz ΔE_{oo} des rein elektronischen Absorptionsübergangs des Anthracenmoleküls ($S_{oo} \rightarrow S_{1o}$).

Die Anregungsbedingung

$$E_o = \Delta E_{oo} + \Delta E \quad (48)$$

führt zu einer Energiedifferenz $\Delta E = 9,81 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.

Diese Energiedifferenz ΔE kann dazu führen, daß unmittelbar nach dem Absorptionsprozeß hochliegende Vibrationszustände des elektronisch angeregten S_1 Zustands, in einem energetischen Bereich besetzt sind, in dem bereits ein Quasikontinuum der Vibrationszustände herrscht. In den beobachtbaren Fluoreszenzspektren werden sich infolgedessen außerordentlich viele Vibrationslinien überlagern, die grundsätzlich nicht mehr aufgelöst werden können. Zwei der unter dieser Anregungsbedingung gemessenen Fluoreszenzspektren des Anthracens mit Molekültemperaturen $T = 393 \text{ K}$ und $T = 403 \text{ K}$ sind in Abb. V/2. dargestellt. Entsprechend den Ausführungen in Kap. IV. wurden einheitliche apparative und experimentelle Bedingungen eingestellt. Da aus Gründen der Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses eine Kompression der Meßdaten auf 512 Kanäle durchgeführt wurde, reduziert sich die Auflösung der dargestellten Spektren auf ca. 0,4 nm. Festgestellt wird in den gemessenen Spektren nur eine "Grobstruktur" mit dem Bandenabstand der C-C Streckschwingung der Energiediffenz von 0,174 eV ($\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$), eine weitere Vibrationsstruktur ist erwartungsgemäß nicht zu ermitteln.

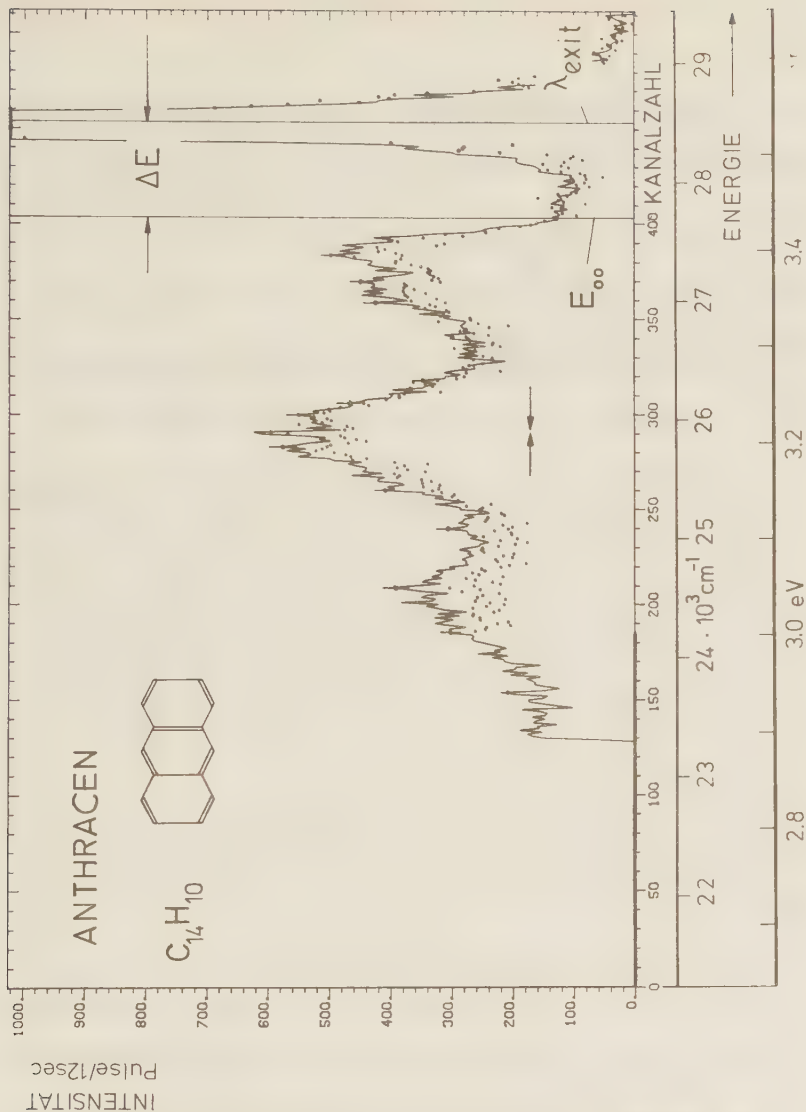


Abb. V/2.: Fluoreszenzspektrum des Anthracens, gemessen am Molekülstrahl, Strahlendruck $P = (5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ Torr, Anregungswellenlänge $\lambda_{exit} = 351,112$ nm, Molekültemperaturen $T = 393$ K (punktiert) und $T = 403$ K, einheitliche Teilchenzahldichte und Bestrahlungsstärke. Aus Gründen der Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses wurde eine Kompression der gemessenen Verteilungen auf 512 Kanäle durchgeführt. Eingezeichnet ist der statistische Fehler.

Für Anthracendampf der Temperatur $T = 403 \text{ K}$ ergibt sich das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte für zwei Anregungswellenlängen $\lambda_o = 364 \text{ nm}$ und $\lambda_o = 351 \text{ nm}$ (aus /49/) zu:

$$\sigma_{\text{abs}}(364 \text{ nm}) / \sigma_{\text{abs}}(351 \text{ nm}) = 1,5 .$$

Daher könnten am Molekülstrahl unter einheitlichen Strahlbedingungen aufgenommene Spektren Gesamtintensitäten des Fluoreszenzlichts erwarten lassen, die für die beiden Anregungsenergien das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte wiedergeben. Wie oben ausgeführt wurde, ist für die gegenüber ΔE_{00} höher-energetische Anregung, die Besetzung hochliegender Vibrationsunterzustände zu erwarten, was eine höhere Wahrscheinlichkeit für intramolekulare strahlungslose Relaxationsprozesse zur Folge hat. In den vorliegenden Experimenten wurde am Molekülstrahl mit den Anregungswellenlängen $\lambda_o = 351 \text{ nm}$ und $\lambda_o = 364 \text{ nm}$ bei der Molekültemperatur $T = 403 \text{ K}$ das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten

$$\phi(364 \text{ nm}) / \phi(351 \text{ nm}) = 3 \pm 0,1 \text{ gemessen.}$$

Dies kann als experimentelle Bestätigung dieses Effekts angesehen werden.

Entsprechend der Anregungsbedingung Gl.(48) ist der Absorptionsquerschnitt innerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ wenig empfindlich auf die Temperatur. Daher wird sich die thermische Besetzung der Vibrationsunterzustände des Grundzustands - im Gegensatz zu Gl.(41) in Teil a., wo die Anregung in heiße Banden erfolgte - nicht in der Fluoreszenzausbeute bemerkbar machen. Eine geringe Temperaturabhängigkeit der gemessenen Intensität des Fluoreszenzlichts infolge des jeweils unterschiedlichen Anteils strahlungsloser intramolekularer Relaxationsprozesse ist zu erwarten. Aus den Messungen dieser

Arbeit ergibt sich für zwei Molekültemperaturen $T = 403 \text{ K}$ und $T = 393 \text{ K}$ das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten $\phi(403 \text{ K}) / \phi(393 \text{ K}) = 1,09 \pm 0,1$, das mit diesen Überlegungen verträglich ist.

c) Simultane Anregung mit beiden UV Emissionslinien des Argon Ionenlasers.

Aus Gründen der apparativen Justierung und Optimierung des Molekülstrahls, war es sehr vorteilhaft, auch Fluoreszenzmessungen am Anthracen bei gleichzeitiger Einstrahlung der beiden UV Linien des Argon Ionenlasers (Wellenlängen $\lambda_0 = 351,112 \text{ nm}$ und $\lambda_0 = 363,789 \text{ nm}$) durchzuführen. In diesem Fall steht eine höhere Intensität des Anregungslichts zur Verfügung (vergl. Kap. III.4.), die Spektren besitzen infolgedessen ein größeres Signal/Rausch Verhältnis, gegenüber der Anregung mit nur einer Linie. Für die Interpretation der gemessenen Fluoreszenzspektren ist diese Anregungsbedingung allerdings nicht so zweckmäßig. Wegen der unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte und deren Temperaturverhalten erlaubt die simultane Anregung mit beiden Linien keine Aussage zur Fluoreszenzausbeute. Da in den Messungen eine Überlagerung der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts für die beiden Anregungsenergien auftritt, ist es auch schwer Aussagen zur Vibrationsstruktur der Spektren, bzw. inneren Mechanismen der Moleküle zu machen. In den durchgeführten Experimenten ist somit, trotz besserer Statistik der Spektren, die Vibrationsstruktur, die für die Anregung mit $\lambda_0 = 363,789 \text{ nm}$ erwartet wird, nicht festzustellen, da sie durch die simultan aufgenommene Verteilung der anderen Anregungslinie verdeckt wird. Abb. V/3. zeigt einen Ausschnitt dieses Spektrums.

d) Simultane Anregung mit beiden UV Emissionslinien des Krypton Ionenlasers.

Bei der Anregung mit den beiden UV Emissionslinien des Krypton Ionenlasers der Wellenlängen $\lambda_0 = 350,742 \text{ nm}$ und $\lambda_0 = 356,432 \text{ nm}$ beträgt die Intensität des Anregungslichts ca. $40 \text{ mW} / \text{mm}^2$ (s. Kap. III.4.), was große Zählraten und ein hohes Signal/Bausch Verhältnis der gemessenen Spektren ermöglicht, (daher wurden diese Experimente zuerst vorgenommen).

Da die Energie der absorbierten Photonen E_0 für beide Linien höher als die Energiedifferenz ΔE_{00} des rein elektronischen Übergangs ($S_{00} \rightarrow S_{10}$) des Anthracenmoleküls ist, wird die Situation vergleichbar mit der Absorption der 351 nm UV Linie des Argon Ionenlasers in Kap. V.2.b. Die Absorption führt auch hier zur Besetzung angeregter Vibrationsunterzustände des S_1 Zustands im Bereich des Quasikontinuums. Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts wird als Überlagerung von sehr vielen einzelnen Linien erwartet, die grundsätzlich nicht mehr auflösbar ist. Da nun jedoch der Absorptionsquerschnitt und auch die Fluoreszenzausbeute innerhalb des möglichen Temperaturbereichs $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ nur wenig von der Molekültemperatur abhängen, gelang es in den Messungen mit dem Krypton Ionenlaser mit Hilfe des Fluoreszenzlichts die Teilchenzahldichte des Molekülstrahls zu optimieren. Abb. V/4. zeigt ein Fluoreszenzspektrum des Anthracens, das bei der Molekültemperatur $T = 403 \text{ K}$ und der Anregung mit beiden UV Linien des Krypton Ionenlasers am Molekülstrahl aufgenommen wurde. Die mit Molekültemperaturen $T = 373\text{K}, 383\text{K}, 393\text{K},$ und 413K aufgenommenen Fluoreszenzspektren weichen, nach der Normierung auf einheitlichen Strahldruck, vom dargestellten Spektrum um weniger als 10% ab, diese Abweichung gibt die Genauigkeit der Normierung wieder.

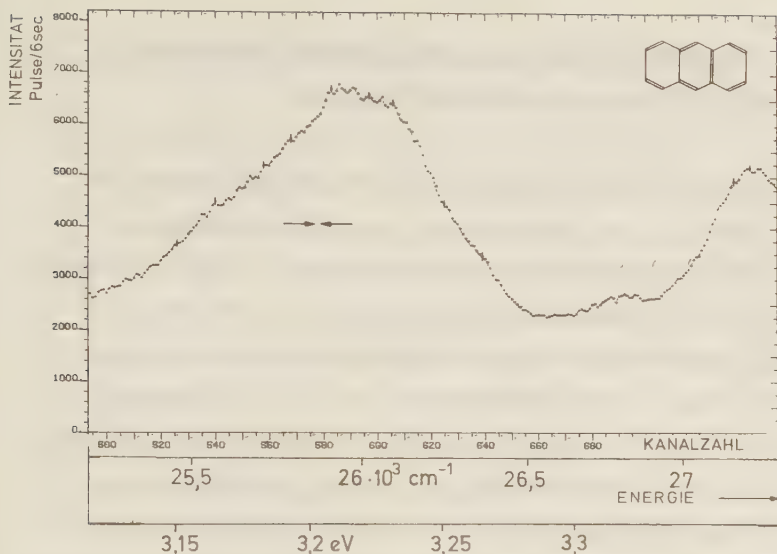


Abb. V/3.: Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum des Anthracens, aufgenommen am Molekülstrahl, Molekültemperatur $T=403\text{K}$ Strahldruck $p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$, Anregung mit beiden UV Linien des Argon Ionenlasers, $\lambda = 351,112 \text{ nm}$ und $\lambda = 363,789 \text{ nm}$

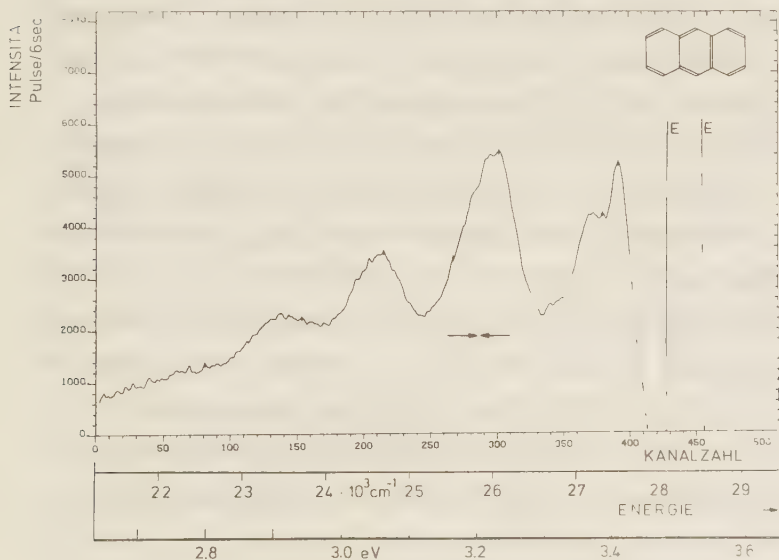


Abb. V/4.: Fluoreszenzspektrum des Anthracens, aufgenommen am Molekülstrahl, Molekültemperatur $T=403\text{K}$, Strahldruck $P = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$, Anregung mit beiden UV Emissionslinien des Krypton Ionenlasers, $\lambda = 350,742 \text{ nm}$ und $\lambda = 356,432 \text{ nm}$.

V.3. Vorschlag für künftige Experimente am Anthracen-
molekülstrahl mit optischer Anregung.

Als Konsequenz dieser Messungen soll hier ein Vorschlag gemacht werden. Es ist anzustreben, diese Untersuchungen am Anthracenmolekülstrahl bei einem Strahldruck $p < 10^{-3}$ Torr und bei verschiedenen Molekültemperaturen T zwischen $300 \text{ K} \lesssim T \lesssim 450 \text{ K}$ mit einer Lichtquelle geringer Bandbreite - vergleichbar mit der Breite einzelner Vibrationsniveaus - und mit einer variablen Frequenz, im Bereich des rein elektronischen Übergangs fortzuführen. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten standen mehrere feste Anregungsenergien zur Verfügung, die experimentelle Untersuchungen der Fluoreszenz isolierter Anthracenmoleküle ermöglichten, und bereits Aussagen zur intramolekularen Energierelaxation erlaubten. Es liegt dem Verfasser daran, zu betonen, daß der Einsatz dieser festen Wellenlängen keinesfalls die Grenze der Untersuchungen und möglicher Aussagen aus Experimenten am Anthracenmolekülstrahl bildet. Aus detaillierten Untersuchungen des Einflusses der Differenz der Anregungsenergie E_0 zum rein elektronischen Absorptionsübergang ΔE_{00} , auf die Linienstruktur von Spektren, die am Molekülstrahl, d.h. im stoßfreien Gebiet, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen wurden, ist ein Aufschluß zum Einsetzen intramolekularer Relaxationsprozesse des Anthracens zu erwarten. Es gibt inzwischen neuere Untersuchungen in dieser Richtung, die allerdings immer nur an statischen Anthracendämpfen unter "niedrigem Druck" aufgenommen wurden / 104,105 /.

VI. Messung der Fluoreszenz einiger Heterocyklen.

VI.1. Erstellung einer repräsentativen Auswahl von Verbindungen für Untersuchungen am Molekülstrahl.

Erstes Ziel der vorliegenden Untersuchungen an verschiedenen Heterocyklen, war es zunächst, Fluoreszenzlicht am Molekülstrahl zu messen. In Messungen an verschiedenen Verbindungen wurden dann die Einflüsse von Substituenten auf die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts untersucht. Darüberhinaus war die Frage offen, ob es unter den gegebenen Anregungsbedingungen (vergl. Kap. III.4.) gelingt, die Vibrationsstruktur der Spektren zu messen.

Für die Fluoreszenzexperimente der vorliegenden Arbeit, war daher eine repräsentative Auswahl von Verbindungen zu erstellen. Die Experimente erfolgten mit optischer Anregung, die Substanzauswahl mußte derart sein , daß in späteren Experimenten auch die Möglichkeit einer Stoßanregung durch langsame Elektronen besteht. Kriterien für die Auswahl sind einerseits hohe Zersetzungstemperatur und große photochemische Stabilität der Verbindungen, und andererseits auch der Reinheitsgrad der verfügbaren Substanzen. Unter diesen Gesichtspunkten erfolgte zunächst eine kritische Durchsicht der für die vorliegende Arbeit verfügbaren Verbindungen (vergl. Kap.I.). Eine große Zahl fluoreszierender Verbindungen, deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Lösung bekannt sind, erfüllt diese Kriterien.

Für die erfolgreiche Durchführung der Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl sind einerseits Verbindungen erforderlich, deren Dampfdruckverlauf die notwendigen Teilchenzahldichten im Strahl ermöglicht, zum anderen sind aber derzeit zwei wesentliche Parameter des Experiments festgelegt, die Wellenlänge λ_0 und die Intensität I_0 des Anregungslichts, wodurch die Substanzauswahl für die Experimente auf Verbindungen mit einem entsprechenden Absorptionsverlauf eingeschränkt ist.

In Kap. II. wurde eine Abschätzung zur Realisierung der Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl gegeben, deren Ergebnisse hier kurz wiederholt werden.

Ein "vernünftiges Spektrum" mit einem Signal/Rausch Verhältnis $S/R > 10$ erfordert bei Betrieb des Pulszählsystems Zählraten des Fluoreszenzlichts $r > 100$ Pulse/s · Meßintervall.

Diese Zählraten des gemessenen Fluoreszenzlichts entstehen, wenn eine Bestrahlungsstärke von einigen mW/mm^2 verfügbar ist, und Teilchenzahldichten $n > 10^9/\text{mm}^3$ im zur Fluoreszenz beitragenden Raumbereich erreicht werden. In Kap. III.2. wurde die Entwicklung und der Einsatz einer Effusionsquelle beschrieben, die diese Teilchenzahldichten des Molekülstrahls ermöglicht. Innerhalb des Temperaturbereichs $15^\circ\text{C} \leq T_Q \leq 230^\circ\text{C}$ müssen in der Quelle Dampfdrucke P_Q zwischen $0,1\text{Torr} \leq P_Q \leq 0,5\text{Torr}$ herrschen. Als Strahlsubstanzen wurden daher Heterocyclen gewählt, für die ein entsprechender Dampfdruckverlauf zu erwarten war. Geeignete Ausgangssubstanzen für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit waren: 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, 2-Phenyl-benzo(b)thiophen, sowie weitere Heterocyclen vergleichbarer Molekülgröße und einige Derivate dieser Verbindungen.

Verfügbare Anregungslinien waren die vier Emissionslinien des Argon- und Krypton Ionenlasers im nahen UV (s. Kap.III.4.). Für die Fluoreszenzuntersuchungen am Molekülstrahl war eine Auswahl von Verbindungen zu treffen, deren Absorptionsspektren im Dampf Maxima in diesem Wellenlängenbereich besitzen. Einen Anhaltspunkt geben die Messungen in Lösungsmitteln, wenn die Verschiebung des Absorptionsspektrums durch den Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt wird. Einige der zu untersuchenden heterocyclischen Verbindungen (Vergl. Substanzauswahl Kap. I.) besitzen Absorptionsmaxima bei Wellenlängen $\lambda_{\text{abs,max}}$ von $350 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs,max}} < 400 \text{ nm}$ und vergleichbar hohe Absorptionsquerschnitte und Fluoreszenzausbeuten wie Anthracen. Für diese Verbindungen ließen sich jedoch bei der Arbeitstemperatur der Quelle nicht ohne weiteres die für Fluoreszenzexperimente erforderlichen Teilchenzahldichten des Molekülstrahls erreichen. In Untersuchungen an einer Strahlschubstanz mit hohem Molekulargewicht, Dimethyl-POPOP', ließ sich zwar ein Molekülstrahl realisieren, dessen Existenz anhand der auf eine Kühlfalle abgeschiedenen Substanz gesichert ist. Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts, das am Molekülstrahl entstand, konnte jedoch nicht gemessen werden. Da diese Substanz einen hohen Absorptionsquerschnitt und auch eine hohe Fluoreszenzausbeute besitzt, muß davon ausgegangen werden, daß die erreichte Teilchenzahldichte des Molekülstrahls zu gering war. Die Absorptionsmaxima von Heterocyclen mit niedrigerem Molekulargewicht liegen durchweg bei kürzeren Wellenlängen: $\lambda_{\text{abs,max}} < 350 \text{ nm}$. In Tab. VI/1. sind für 2-Phenyl-benzo(b)thiophen und ähnliche Verbindungen niederenergetisch liegende Absorptionsmaxima angegeben.

Substanz	(niederenergetisches) Absorptionsmaximum	
	$E_{\max}$	ϵ
2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid	3,72 eV	11200 $\text{cm}^2/10^{-3}\text{mol}$
2-Phenyl-benzo (b) thiophen	4,16 eV	22300 $\text{cm}^2/10^{-3}\text{mol}$
2-Phenyl-benzofuran	4,09 eV	28700 $\text{cm}^2/10^{-3}\text{mol}$
2-Phenyl-benztriazol	4,03 eV	24000 $\text{cm}^2/10^{-3}\text{mol}$

Tab. VI/1.: Niederenergetische Absorptionsmaxima von 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid und ähnlich gebauten Verbindungen mit unterschiedlichen Ringgliedern; nach Dann und Nickel / 29 /; Lösungsmittel: Methanol, Konz. 1 mol m^{-3} .

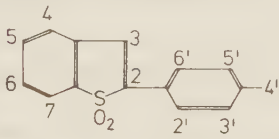
Das Absorptionsmaximum von 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid wurde für die gelöste Verbindung bei der Wellenlänge $\lambda = 333 \text{ nm}$ gemessen / 29 /, es liegt von allen diesen Verbindungen bei der niedrigsten Energie. Der Extinktionskoeffizient wird mit $\epsilon(333\text{nm}) = 11200 \text{ cm}^2/10^{-3}\text{mol} / 29/$ angegeben. In einigen Arbeiten der Angewandten Chemie findet sich der Hinweis, daß mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ die höchste Fluoreszenzausbeute gemessen werden konnte / 24,25 /.

Da für diese Verbindung auch eine hohe absolute Fluoreszenzausbeute (in Lösungen) gemessen wurde, ist sie als Ausgangssubstanz für experimentelle Untersuchungen am Molekülstrahl am besten geeignet, die mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ durchgeführt werden können.

In der vorliegenden Arbeit gelang es, das Fluoreszenzspektrum von 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid am Molekülstrahl zu messen, und in weiteren Untersuchungen an Derivaten dieser Verbindung, die Einflüsse von Substituenten und deren Position auf die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts zu untersuchen. Die Meßmethodik der bisher vorgenommenen Experimente wird sich, bei Verwendung anderer Anregungsenergien ohne weiteres auf andere Verbindungen als Ausgangssubstanzen übertragen lassen.

Die vier Wellenlängen des Anregungslichts schränkten die Anzahl der verfügbaren Derivate von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ein. Es muß jedoch hier ausdrücklich betont werden, daß dies die experimentellen Möglichkeiten nicht begrenzt, da die Erweiterung des Experiments durch eine im nahen UV abstimmbare Lichtquelle geringer Linienbreite für die optische Anregung, bzw. durch die Stoßanregung mit langsamen Elektronen, zunächst eine Kostenfrage ist(s. auch Kap.VII).

Tabelle VI/2. gibt eine Übersicht der für die vorliegende Arbeit ausgewählten Derivate von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, deren Fluoreszenzspektren am Molekülstrahl gemessen wurden.

				
SUBSTANZ- NUMMER	SUBSTITUENT IN STELLUNG			
	3'	4'	5	6
I	-	-	-	-
II	-	CH ₃	-	-
III	CH ₃	CH ₃	-	-
IV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
V	-	F	-	-
VI	-	Cl	-	-
VII	-	-	Cl	-
VIII	-	-	Cl	Cl
IX	-	F	CH ₃	-
X	NH ₂	-	-	NH ₂

Tab. VI/2.: Derivate von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

VI.2. Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl.

Mit der Ausgangssubstanz 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid, die zweckmäßigerweise auch als interner Standard gewählt wurde, und diversen Derivaten dieser Verbindung (s. Tab. VI/2.), als repräsentative Auswahl für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, wurden Molekülstrahlen hergestellt, und an diesen Fluoreszenzmessungen durchgeführt.

Die Untersuchungen wurden meist mit der kurzwelligen Emissionslinie des Argon Ionenlasers der Wellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ als Anregungslinie vorgenommen, in verschiedenen Messungen wurden auch beide UV Emissionslinien des Argon- bzw. Krypton Ionenlasers eingestrahlt, was eine Steigerung der Intensität des Anregungslichts bewirkte, wodurch aber ein hoher apparativer Untergrundanteil in den Spektren entstand, der zwar im Anschluß an die Messungen numerisch korrigiert werden konnte, aber die Vibrationsanalyse der unter diesen Bedingungen aufgenommenen Spektren verhindert. Bei Anregung mit der UV Emissionslinie der Wellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ konnte erwartungsgemäß kein Fluoreszenzspektrum am Molekülstrahl aufgenommen werden. Die Auflösung von $\text{ca. } 10^{-3} \text{ eV}$ ($\cong 10 \text{ cm}^{-1}$), die sich in den Messungen am Anthracen als vernünftig erwies, wurde in den Fluoreszenzmessungen an Heterocyclen bewußt beibehalten. Falls das Signal/Rausch Verhältnis einer Einzelmessung nicht hoch genug ist, gestatten numerische Verfahren, Kompression oder Akkumulation von Spektren dessen Verbesserung, im Fall der Kompression allerdings auf Kosten der Auflösung. Im Einzelexperiment wird, mit der derzeit eingesetzten Meßapparatur (s. Kap. III.), i.A. das Signal/Rausch Verhältnis ≥ 5 erreicht.

Die gemessenen Spektren wurden im Anschluß an die Experimente mit den in Kap. IV. angegebenen Normierungsverfahren auf einheitliche experimentelle Bedingungen (einheitliche Bestrahlungsstärke, einheitliche Teilchenanzahl-dichte des Molekülstrahls) gebracht, und bezüglich der instrumentellen Parameter (spektrale Verteilung des Streuuntergrunds, spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems) korrigiert¹. Die Ordinatenskala der dargestellten Spektren gibt dann die relative spektrale Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichts unter einheitlichen experimentellen und apparativen Bedingungen an.

Die absolute Intensität des Fluoreszenzlichts kann in allen Messungen durch eine Normierung mit dem Faktor Φ^1 (s. Kap. IV.5., Absolutanschluß) errechnet werden. Es ist jedoch schwer, hieraus dann die absoluten Fluoreszenzausbeuten zu ermitteln, (Schwierigkeiten bereitet am Molekülstrahl die Messung des absorbierten Anteils des Anregungslichts). Zunächst genügt es, die am Molekülstrahl gemessenen Fluoreszenzausbeuten der Heterocyclus mit der unter selben Bedingungen aufgenommenen Ausbeute des Anthracens zu vergleichen.

¹ Anmerkung zur Genauigkeit des Normierungsverfahrens.

Die Genauigkeit der Normierung auf eine einheitliche Intensität des Anregungslichts (Bestrahlungsstärke I_0) wird begrenzt durch den Meßfehler des Leistungsmeßsystems: $\Delta I/I_0 = \pm 2,5 \%$. Der Fehler der Normierung auf eine einheitliche Teilchenzahl-dichte des Molekülstrahls mittels des Streulichts beträgt $\Delta n/\bar{n} \leq 3 \%$, für Messungen an einer Substanz. Werden dagegen Messungen an verschiedenen Verbindungen auf eine einheitliche Teilchenzahl-dichte normiert, so geht in die Normierung das Verhältnis der Streuquerschnitte ein. Da diese nicht explizit bekannt sind, sich aber gemäß einer Abschätzung nach Gl. (40) nicht allzusehr unterscheiden, werden einheitliche Streuquerschnitte angenommen, wodurch aber ein Fehler des Normierungsverfahrens entsteht, der bei $<10\%$ liegt und in Kauf genommen wird.

a) Die Fluoreszenz des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids.

Die Ausgangssubstanz dieser Arbeit für Untersuchungen an Heterocyclen: 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid (Substanz # I in Tab. VI/2.) wird, wie bereits oben bemerkt, auch als interner Standard verwendet. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung ist aus den Messungen an Methanollösung bekannt. Das (nieder-energetische) Absorptionsmaximum wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 333 \text{ nm}$ festgestellt / 29 / (absorbierte Energie $3,72 \text{ eV}$) mit Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 11200 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol} / 27 /$, $8900 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol} / 25 /$ und $7600 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol} / 24 /$.

Die niedrigen Extinktionskoeffizienten aus / 24,25 / sind vermutlich auf eine nicht berücksichtigte Konzentrationsänderung durch Photodimerisation im Verlauf der Messung zurückzuführen. Aus dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon(333\text{nm})=11200\text{cm}^2/10^{-3}\text{mol}$ wird der Absorptionsquerschnitt abgeschätzt zu $\sigma_{\text{abs}}(333 \text{ nm})=40\text{Mbarn}$. Gelegentlich wurde in den Arbeiten der Angewandten Chemie / 24,25 / und auch in einer neueren Arbeit / 106 / die Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ als optimal für Fluoreszenzmessungen an Lösungen angegeben, dann konnten maximale Fluoreszenzausbeuten gemessen werden. Der molare Extinktionskoeffizient für diese Wellenlänge (aus / 107 /) ergibt den Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{abs}}(365 \text{ nm}) = 10 \text{ Mbarn}$. Dieser Wert ist immer noch vergleichbar mit dem Absorptionsquerschnitt des Anthracens.

Die Untersuchungen am Molekülstrahl wurden bei Molekültemperaturen T zwischen $370 \text{ K} \leq T \leq 480 \text{ K}$ durchgeführt. Im Fall der Anregung mit der Laserlinie der Wellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ erreichten Fluoreszenzmessungen dann bei einer Meßzeit von 2 h Kanalzählraten $r \approx 30 \text{ Pulse /s} \cdot \delta\lambda$.

Abb. VI/1. zeigt das am Molekülstrahl gemessene Fluoreszenzspektrum des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids. Die Molekültemperatur dieser Messung betrug $T = 473 \text{ K}$, der Strahlendruck lag bei $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$. Für einige Meßpunkte wurde der statistische Fehler eingezeichnet. Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts der Toluollösung (1 mol m^{-3} ; aus /107/), wurde auf das Maximum des am Molekülstrahl gemessenen Fluoreszenzspektrums normiert und als ausgezogene Linie in Abb. VI/1. eingezeichnet. Der Vergleich dieser beiden Spektren zeigt im einzelnen:

- i) Das Maximum des am Molekülstrahl gemessenen Fluoreszenzspektrums liegt bei der Energie $h\nu = (3,11 \pm 0,02) \text{ eV}$ ($\approx 25100 \text{ cm}^{-1}$), somit gegenüber dem der gelösten Verbindung um den Betrag $\Delta h\nu = (0,14 \pm 0,05) \text{ eV}$ bei höherer Energie.
- ii) Gleicht man diese Verschiebung des Lösungsmittels um $\Delta h\nu$ aus, in Abb. VI/1. ist dies in einer gestrichelten Kurve dargestellt, so zeigen die Messungen der gelösten Verbindung und des Molekülstrahls nur in etwa dieselbe Verteilung; die Halbwertsbreite der Verteilung am Molekülstrahl beträgt $(0,57 \pm 0,02) \text{ eV}$, die in Lösung gemessenen Verteilung / 107 / besitzt mit $0,52 \text{ eV}$ eine etwas geringere Halbwertsbreite.
- iii) Die hochenergetischen Flanken der Fluoreszenzspektren der Lösung und des Molekülstrahls zeigen innerhalb der Fehlergrenzen denselben Verlauf, jedoch nicht die niederenergetischen Flanken, was auf die höhere Temperatur der Messungen am Molekülstrahl zurückgeführt wird (s. auch b.).

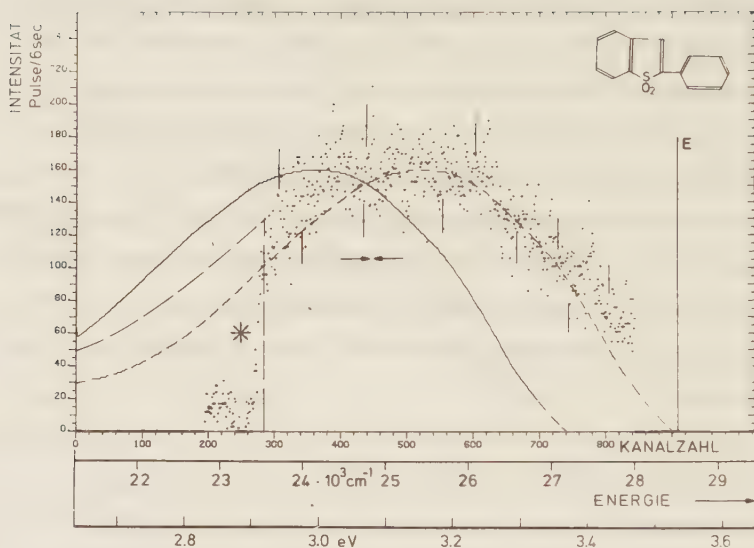


Abb. VI/1.: Fluoreszenzspektrum des 2-Phenyl-benzo(b)thio-phen-1,1-dioxids, gemessen am Molekülstrahl. Molekültemperatur $T = 4/3 \text{ K}$, Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 351 \text{ nm}$ (E), Strahlendruck ca. 10^{-4} Torr (für einige Meßpunkte wurde der statistische Fehler eingezeichnet). Die Messung in 1 mol m^{-3} Toluollösung (aus /27/), wurde auf das Dampfmaximum normiert und zum Vergleich eingezeichnet (ausgezogene Linie). Zusätzlich wurde die in Lösung gemessene Verteilung um $\Delta h\nu = 0,14 \text{ eV}$ zu höheren Energien verschoben (gestrichelte Kurve). Im Verlauf der Messung am Molekülstrahl ging die verfügbare Substanz zu Ende (*), der weitere Verlauf des Spektrums ergibt sich aus den Daten der Kurzzeitmessungen auf dem Streifenschreiber (gestrichelt eingezeichnet).

b) Die Fluoreszenz einiger Methyl-derivate des 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids.

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurden drei Methyl-derivate des 2-Phenyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxids untersucht: 2-(4'-Dimethylphenyl)-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid und 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-5,6-dimethyl-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid (Substanzen # II,III,IV in Tab.VI/2.).

Die Absorptionsspektren der drei untersuchten Methyl-derivate zeigten in Methanollösung (1 mol m⁻³) den Verlauf der Ausgangssubstanz mit einer Differenz von einigen nm zu niedrigeren Energien / 107 /. Die Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Maxima wurden mit $\epsilon = 13500 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol} / 107 /$ vergleichbar festgestellt. Aus diesen Werten wurden die (maximalen) Absorptionsquerschnitte der Methyl-derivate zu $\sigma_{\text{abs,max}} \approx 50 \text{ Mbarn}$ abgeschätzt. Die Absorptionsquerschnitte sind somit gegenüber der Ausgangssubstanz um ca. 25% höher.

Die Fluoreszenzmessungen am Molekülstrahl erfolgten bei Molekültemperaturen T zwischen $370 \text{ K} \leq T \leq 480 \text{ K}$. Die Abb. VI/2 und VI/3 zeigen die am Molekülstrahl gemessene spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts von 2-(4'-Methylphenyl)-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid und 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-benzo (b) thiophen-1,1-dioxid; die zur Verfügung stehende Substanzmenge des Tetramethyl-derivats reichte für Langzeitmessungen am Molekülstrahl nicht aus, immerhin konnte die Emission des Fluoreszenzlichts beobachtet werden. Die Molekültemperatur der Messungen betrug $T = 473 \text{ K}$, der Strahldruck $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$.

Zu Vergleichszwecken wurden die Meßwerte aus 10^{-3} molarer Toluollösung auf das Maximum der Messung am Molekülstrahl normiert, und als ausgezogene Linie eingezeichnet. Die spektralen Verteilungen des Fluoreszenzlichts der Lösung und des Molekülstrahls unterscheiden sich um die Energiedifferenz 0,1 eV. Der Vergleich beider Spektren zeigt:

Die Fluoreszenzspektren der gelösten Verbindung und des Molekülstrahls besitzen vergleichbare Halbwertsbreiten ,
(0,60 $\pm$ 0,04) eV für den Molekülstrahl und ca. 0,52 eV für die gelöste Verbindung. Wird der Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt, in der Abb. ist dies in einer gestrichelten Kurve dargestellt, so stimmt der hochenergetische Verlauf beider Spektren überein, der niederenergetische Verlauf weicht voneinander ab, was auf eine Abhängigkeit von der Molekültemperatur zurückgeführt wird. Messungen an gelösten Verbindungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Experimente am Molekülstrahl erfolgten dagegen bei 473 K.

Legende zu Abb. VI/2. und VI/3.:

Abb. VI/2,3.: Fluoreszenzspektren zweier Methyllderivate des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids, Molekültemperatur $T = 473$ K, Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 351$ nm (E), Strahldruck $P \approx 10^{-4}$ Torr. In Abb. VI/2 ist eine Akkumulation von drei unter identischen Bedingungen aufgenommenen Spektren dargestellt. Substanzende der Langzeitmessung (*), weiterer Verlauf (Kanal #1 bis 100) anhand der Kurzzeitmessungen fortgesetzt (gestrichelt). Die Messungen an 10^{-3} molaren Toluollösungen wurden auf das Dampfmaximum normiert und zum Vergleich eingezeichnet (ausgezogene Linie). Zusätzlich wurde diese Verteilung um $\Delta h\nu = 0,1$ eV zu höheren Energien verschoben (gestrichelt).

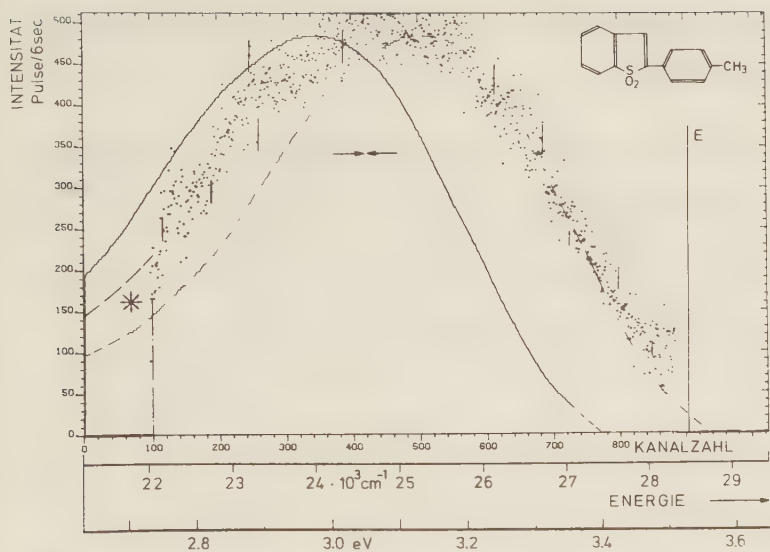


Abb.: VI/2.

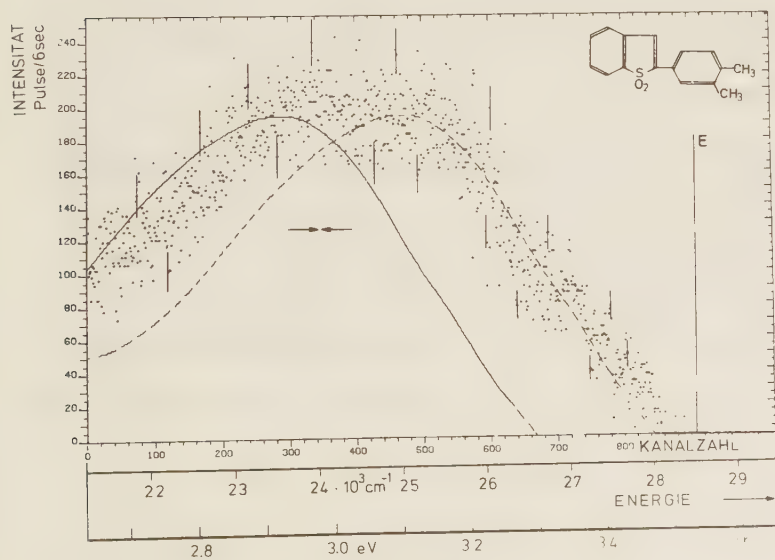


Abb. VI/3.

c) Die Fluoreszenz des 2-(4'-Fluorphenyl)-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids.

Das (niederenergetische) Absorptionsmaximum des 2-(4'-Fluorphenyl)-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids (Substanz # V in Tab.VI/2.) wurde für 10^{-3} molare Methanollösung bei der Wellenlänge $\lambda = 332 \text{ nm}$ (absorbierte Energie $3,73 \text{ eV}$) mit dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon(332 \text{ nm}) = 11700 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$ angegeben /27/, innerhalb der Meßgenauigkeit ist es gleich dem der Ausgangssubstanz.

Die Fluoreszenzmessungen am Molekülstrahl erfolgten bei der Molekültemperatur $T=473\text{K}$, eine dieser Messungen ist in Abb.VI/5. dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum der 10^{-3} molaren Toluollösung, normiert auf das Maximum der Messung am Molekülstrahl angegeben. Die am Molekülstrahl gemessene spektrale Verteilung besitzt das Maximum bei der Energie $(3,11 \pm 0,02) \text{ eV}$ und die Halbwertsbreite $(0,56 \pm 0,02) \text{ eV}$. Der Einfluß des Lösungsmittels ergibt die Differenz $\Delta h\nu = (0,14 \pm 0,05) \text{ eV}$. Der Verlauf der hochenergetischen Flanke des am Molekülstrahl gemessenen Fluoreszenzspektrums stimmt, wenn die Lösungsmittelsverschiebung berücksichtigt wird (gestrichelte Kurve) mit dem der Lösung überein. Es gab in den Messungen an diesem Derivat Anhaltspunkte für eine Vibrationsstruktur im Fluoreszenzspektrum (hochenergetische Flanke der spektralen Verteilung), genaue Aussagen sind aufgrund des statistischen Fehlers derzeit noch nicht möglich.

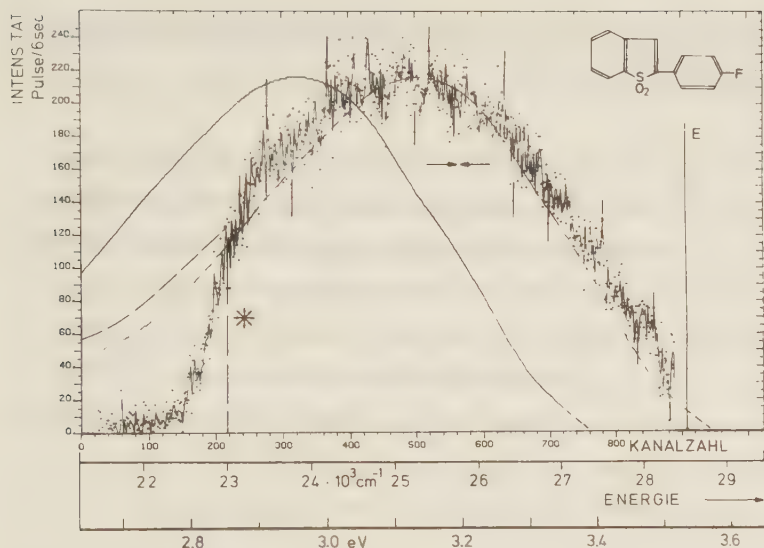


Abb. VI/4.: Fluoreszenzspektrum des 2-(4'-Fluorphenyl)-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids, gemessen am Molekülstrahl. Molekültemperatur $T = 473 \text{ K}$, Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 351 \text{ nm}$ (E), Strahldruck $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$. Die Messung an 10^{-3} molarer Toluollösung / 27 / wurde auf das Dampfmaximum normiert und zum Vergleich eingezeichnet (ausgezogene Linie). Zusätzlich wurde diese Verteilung um $\Delta h\nu = 0,14 \text{ eV}$ zu höheren Energien verschoben (gestrichelte Kurve). Während der Langzeitmessung ging die verfügbare Meßsubstanz zu Ende (*), der Verlauf des Spektrums wird anhand der Daten der Kurzzeitmessungen fortgesetzt (gestrichelt eingezeichnet). Zusätzlich wurde eine gemittelte Kurve eingezeichnet, deren hochenergetischer Verlauf eine mögliche Vibrationsstruktur des am Molekülstrahl gemessenen Fluoreszenzspektrums andeuten könnte.

d) Die Fluoreszenz des 2-(4'-Fluorphenyl)-5-methyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids.

Es erschien interessant, auch eine Verbindung zu untersuchen, die sowohl eine Methyl-, als auch eine Fluorgruppe als Substituenten enthält. Die Abb. VI/6. zeigt die am Molekülstrahl gemessene Verteilung des Fluoreszenzlichts des 2-(4'-Fluorphenyl)-5-methyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids. Die Molekültemperatur betrug $T = 473 \text{ K}$, der Strahldruck $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$. Vergleichsdaten aus Messungen an Lösungen dieser Verbindung liegen nicht vor.

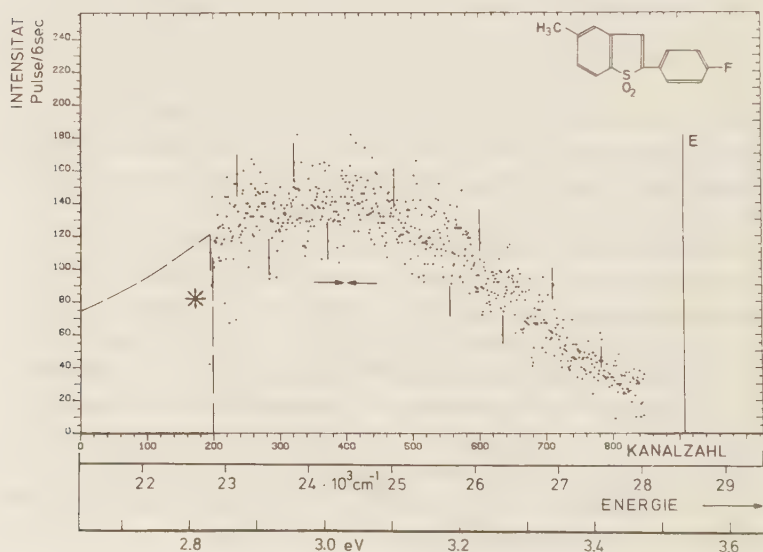


Abb. VI/5.: Fluoreszenzspektrum des 2-(4'-Fluorphenyl)-5-methyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids, gemessen am Molekülstrahl. Molekültemperatur $T = 473 \text{ K}$, Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 351 \text{ nm}$ (E), Strahldruck $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$. Im Verlauf der Langzeitmessung ging die verfügbare Meßsubstanz zu Ende (*), anhand der Kurzzeitmessungen kann die spektrale Verteilung fortgesetzt werden (gestrichelter Verlauf).

e) Die Fluoreszenz von Chlorderivaten des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Chlorderivate des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids untersucht:
2-(4'-Chlorphenyl)-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid ,
2-Phenyl-5-chlor-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid und
2-Phenyl-5,6-dichlor-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid (Substanzen # VI,VII,VIII in Tab. VI/2.). Gegenüber der Ausgangssubstanz liegen die Absorptionsmaxima dieser drei Verbindungen um ca. 0,1 eV bei niedrigeren Energien, die Extinktionskoeffizienten sind innerhalb der Meßgenauigkeit vergleichbar
 ϵ (VI) = $13800 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$, ϵ (VII) = $12000 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$, und
 ϵ (VIII) = $12400 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$ /27/.

Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts der Chlorderivate ließ sich, nach Anregung mit der UV Linie der Wellenlänge $\lambda_0 = 351 \text{ nm}$ und einer Bestrahlungstärke von $3 \text{ mW} / \text{mm}^2$ auch bei hohen Strahldrucken und der Molekültemperatur $T = 473 \text{ K}$ nicht messen. Da diese Verbindungen einen vergleichbaren Verlauf des Absorptionsspektrums und geringfügig höhere Absorptionsquerschnitte wie die Ausgangssubstanz besitzen, ist eine Erklärung dieses Verhaltens aus dem Absorptionsverhalten nicht möglich.

Bei Einstrahlung beider UV Linien des Argon Ionenlasers der Wellenlängen $\lambda_0 = 351 \text{ nm}$ und $\lambda_0 = 364 \text{ nm}$ mit der Bestrahlungsstärke $10 \text{ mW} / \text{mm}^2$, konnten die Fluoreszenzspektren zweier Chlorderivate (Verbindungen # VII und VIII) aufgenommen werden. Beide Spektren besitzen dann jedoch einen hohen Untergrund, der vollständig auf apparative Eigenschaften zurückgeht (vergl. Kap. IV.).

In den Messungen an Chlor-Derivaten reichte die verfügbare Substanzmenge nicht aus, um die gesamte Verteilung des Fluoreszenzlichts in Langzeitmessungen aufzunehmen. Die Abb. VI/6. und VI/7. zeigen Ausschnitte aus diesen Spektren, immerhin gelang es für zwei der Chlorderivate den hochenergetischen Verlauf der Verteilung in Langzeitmessungen aufzunehmen. Da unter gleichen Anregungsbedingungen auch Messungen an der Ausgangssubstanz aufgenommen wurden, konnten die relativen Fluoreszenzausbeuten bezüglich des internen Standards, unter der Annahme, daß die spektrale Verteilung fortgesetzt werden kann, was durch die Kurzzeitmessungen bestätigt wird, durch Vergleich von Teilbereichen der Spektren angegeben werden (vergl. Kap. VI.3.). Die Fluoreszenzausbeute bezüglich der Standardsubstanz 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid beträgt $\phi(\text{VII})_{\text{rel}} = 0,3 \pm 0,15$ und $\phi(\text{VIII})_{\text{rel}} = 0,6 \pm 0,2$. Als Ursache für die Abnahme der Fluoreszenzausbeute gegenüber der Ausgangssubstanz wird die erhöhte Wahrscheinlichkeit für Interkombinationsübergänge durch die Chlor Atome gesehen.

Legende zu Abb. VI/6. und VI/7.:

Abb. VI/6,7.: Hochenergetischer Verlauf des Fluoreszenzspektrums zweier Chlorderivate des 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxids, aufgenommen am Molekülstrahl, Molekültemperatur $T = 473 \text{ K}$, Strahldruck $P \text{ ca. } 10^{-4} \text{ Torr}$. Zur Anregung diente die 351 nm Emissionslinie des Argon Ionenlasers (E) (aus technischen Gründen mußte gleichzeitig jeweils die zweite UV Linie der Wellenlänge 364 nm eingestrahlt werden). Substanzende (*). Die spektrale Verteilung in 10^{-3} molarer Toluollösung (aus /107/) ist als ausgezogene Linie eingezeichnet, diese Kurve wurde zusätzlich um ca. 0,1 eV zu höheren Energien verschoben (gestrichelt eingezeichnet), wodurch sie dann auch mit dem hochenergetischen Verlauf des Spektrums am Molekülstrahl übereinstimmt.

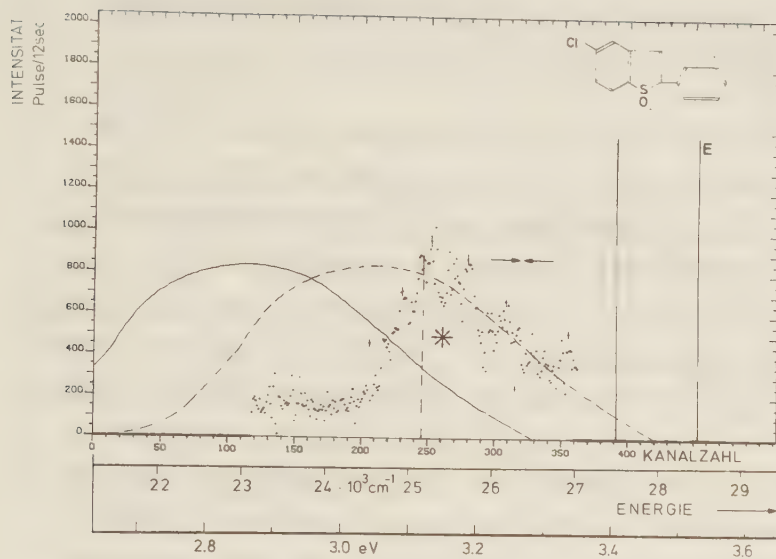


Abb.: VI/6.

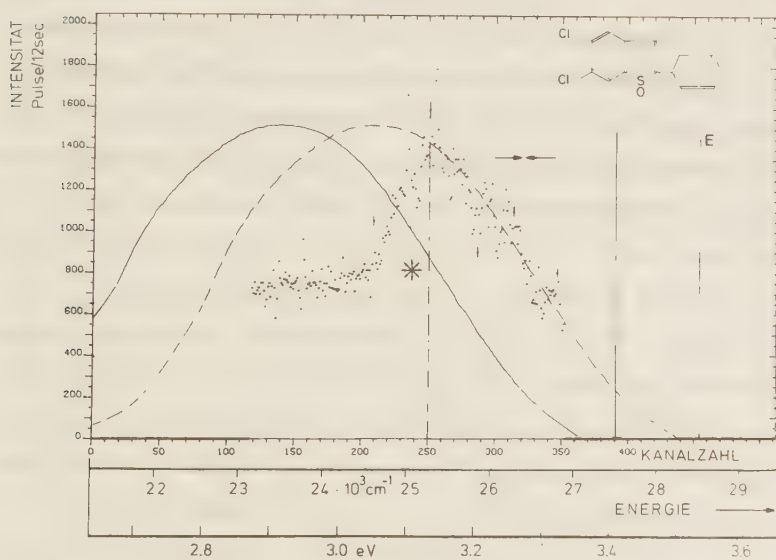


Abb.: VI/7.

f) Untersuchungen an 2-(3'-Aminophenyl)-6-amino-benzo(b)
thiophen-1,1-dioxid.

Das Diamino- Derivat 2-(3'-Aminophenyl)-6-amino-benzo(b) thiophen-1,1-dioxid (Substanz 4 X in Tab. VI/2.) besitzt von allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen das Absorptionsmaximum (gemessen in Methanollösung bei einer Konz. von 1 mol m^{-3}) bei den niedrigsten Energien ($3,35 \text{ eV}$) / 107 /, und mit $\epsilon_{\text{max}} = 20600 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$ den höchsten Extinktionskoeffizienten, dem ein Absorptionsquerschnitt σ_{abs} von ca. 80 Mbarn entspricht. Dennoch konnte die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts am Molekülstrahl nicht gemessen werden. Da die Existenz des Molekülstrahls anhand der abgeschiedenen Substanz gesichert ist, muß davon ausgegangen werden, daß das zu geringe Signal/Rausch Verhältnis der Verteilung und das Mißlingen des Fluoreszenzexperiments an dieser Verbindung, auf ihren zu niedrigen Dampfdruck, und die infolgedessen zu geringe Teilchenzahldichte des Molekülstrahls zurückzuführen ist. Die Untersuchungen am Amino-derivat demonstrieren somit die derzeitige Grenze der experimentellen Möglichkeiten.

VI.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen
an 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid und dessen
Derivaten.

Als die vorliegende Arbeit begonnen wurde, lagen in der Literatur keinerlei Messungen der Fluoreszenz oder Absorption von Dämpfen von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid und dessen Derivaten vor. An dieser Situation hat sich bis heute nichts geändert. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind daher die ersten Messungen der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts dieser Verbindungen, die bisher in der Dampfphase durchgeführt wurden.

Die vorgenommenen optischen Untersuchungen am Molekülstrahl erlauben zusammenfassend folgende Aussagen:

i) Beobachtet wurde in allen Messungen am Molekülstrahl eine breite, unaufgelöste spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts. Einige Messungen lassen eine Linienstruktur vermuten. Genaue Aussagen hierzu sind wegen des statistischen Fehlers der Messungen derzeit nicht möglich, bestärkt wird man in der Annahme für eine Linienstruktur, da diese Struktur auch bei Wiederholung der Messungen blieb. Da die Fluoreszenzexperimente am Molekülstrahl und somit im stoßfreien Gebiet erfolgten, muß als Ursache für die geringe bzw. fehlende Strukturierung der Spektren grundsätzlich ein intramolekularer Energieübergang angesehen werden. Dies ist plausibel, da die Anregungsenergie $E_0 = 3,531 \text{ eV}$ ($\Delta \epsilon_{\lambda} = 28481 \text{ cm}^{-1}$) der 351 nm Laserlinie nicht ausreicht, um den rein elektronischen Absorptionsübergang $S_{00} \rightarrow S_{10}$ energetisch zu

ermöglichen, sondern Moleküle auswählt, die eine Besetzung relativ hochliegender Vibrationszustände des Grundzustands aufweisen. Dies war eine Einschränkung der experimentellen Möglichkeiten, die z.B. eine hohe Molekültemperatur erforderte. Hier war es vorteilhaft, daß die Strahlmoleküle auch diese hohen Temperaturen besaßen und somit optische Absorptions-Übergänge von höher angeregten Vibrationszuständen des elektronischen Grundzustands S_{0n} zu höher angeregten Vibrationszuständen des elektronisch angeregten Zustands S_{1n} ermöglichen, deren Vibrationsenergien für vergleichbare Quantenzahlen niedriger liegen.

ii) Zur Untersuchung des Einflusses der Molekültemperatur T auf die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts war experimentell der Bereich von $370\text{ K} \leq T \leq 500\text{ K}$ zugänglich. Ein Einfluß der Molekültemperatur auf die Struktur der spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts konnte innerhalb dieses Temperaturbereichs nicht festgestellt werden, die Verteilung blieb immer unaufgelöst. Gegenüber Messungen, die an gelösten Verbindungen erfolgten, besaß der niederenergetische Bereich der am Molekülstrahl gemessenen Verteilung des Fluoreszenzlichts immer etwas höhere Intensitäten. Dies ergab auch jeweils eine größere Halbwertsbreite der gesamten spektralen Verteilung, die auf die unterschiedlichen Molekültemperaturen in den Experimenten in Lösung und am Molekülstrahl zurückgeführt wird. Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der am Strahl gemessenen Spektren werden erschwert, da eine starke Abnahme der Teilchenzahldichte n bei Erniedrigung der Temperatur infolge des Dampfdruckverlaufs eintritt, und infolgedessen das Signal/Rausch Verhältnis der bei niedriger Temperatur gemessenen

Spektren schlechter wird. Immerhin ist es möglich, die Fluoreszenzausbeuten für verschiedene Molekültemperaturen, bei sonst einheitlichen experimentellen Bedingungen (konstante Anregungsintensität, normierte Teilchenzahldichte des Molekülstrahls) miteinander zu vergleichen. Ihre Werte stimmen im Temperaturbereich $410\text{ K} \lesssim T \lesssim 480\text{ K}$ innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

iii) Die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts zeigte in allen Messungen am Molekülstrahl gegenüber den Messungen an gelösten Verbindungen (Toluol, 1 mol m^{-3} / 107 /) eine Verschiebung zu höheren Energien. Die auftretende Differenz ist innerhalb der Meßgenauigkeit jeweils gleich groß und beträgt $h\nu_{\text{Dampf}} - h\nu_{\text{Lösung}} = (0,14 \pm 0,05)\text{ eV}$.

Diese Differenz der Lage der Spektren läßt sich, für bekannte Oszillatorstärken auch errechnen. Für 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid (Subs. #I in Tab.VI/2) ergibt sich, bei Verwendung der aus den Absorptionsspektren / 107 / abgeschätzten Oszillatorstärke $F = 0,4$ eine Differenz

$h\nu_{\text{Dampf}} - h\nu_{\text{Lösung}} = 0,1\text{ eV}$, die mit dem experimentell erhaltenen Wert verträglich ist.

iv) Für die untersuchten Derivate von 2-Phenyl-benzo(b)thiophen-1,1-dioxid (Verbindungen # II mit IX in Tab.VI/2.) wurde jeweils eine geringe Verschiebung der gesamten spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichts zu niedrigeren Energien gegenüber der Ausgangssubstanz gemessen. Dies geschah in Abhängigkeit von Art und Position von Substituenten. Dieser Einfluß der in dieser Arbeit am Molekülstrahl festgestellt wurde, ist vergleichbar mit dem, der in Messungen an 10^{-3} molaren Toluollösungen berichtet wurde ("bathochrome Verschiebung") / 19 / (vergl. Kap. I.).

v) Die relativen Fluoreszenzausbeuten der Derivate von 2-Phenylbenzo(b)thiophen-1,1-dioxid, Verbindungen # II bis IX in TabVI/2, gegenüber dem internen Standard, Verbindung # I, wurden durch Integration der Spektren bestimmt. In Tab.VI/3. sind die relativen Fluoreszenzausbeuten, die aus den Messungen am Molekülstrahl ermittelt wurden, angegeben.

Substanz #	Fluor, relativ zu Substanz # I			
	(vergl. Tab. VI/2)	Molekülstrahl (diese Arbeit)	Toluollösung, 1 mol m ⁻³	
		/27/	/25/	/24/
II	1,15 ± 0,1	1,0±0,1	1,3±0,1	-
III	1,23 ± 0,15	1,06±0,1	1,34±0,13	-
V	1,31 ± 0,15	0,9±0,1	-	-
VII	0,3 ± 0,15	0,67±0,1	-	0,7±0,1
VIII	0,6 ± 0,2	0,9±0,1	-	0,7±0,1
IX	0,8 ± 0,1	-	-	-

Tab.VI/3.: Relative Fluoreszenzausbeuten von Derivaten des 2-Phenylbenzo(b)thiophen-1,1-dioxids gegenüber der Ausgangssubstanz. Die angegebenen Fehler der Messungen am Molekülstrahl entstehen durch die Normierung auf einheitliche Teilchenzahldichte.

In Untersuchungen an Molekülstrahlen, per Definitionem also im stoßfreien Gebiet, hängen die Fluoreszenzausbeuten von der Anregungsenergie ab. In diesem Fall gilt die Regel von Kasha u. Vavilov, die die Grundlage für die vergleichenden Untersuchungen des optischen Verhaltens der gelösten Verbindungen bildete, nicht, was eine Unsicherheit der angegebenen Fluoreszenzausbeuten bewirkt (vergl. vi.).

vi) Die Angabe der absoluten Fluoreszenzausbeute ist nicht exakt möglich, da zum einen die verwendete Anregungswellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ niederenergetisch gegenüber den rein elektronischen Absorptionsübergang liegt, die Anregung somit in "heiße Banden" erfolgt, und andererseits auch der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{abs}}(351\text{nm})$ für diese Wellenlänge nicht bekannt ist.

Aus den mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ durchgeführten Messungen ergibt sich die Fluoreszenzausbeute des 2-Phenylbenzo(b)thiophen-1,1-dioxids und seiner Methyl Derivate von vergleichbarer Größe mit der des Anthracens.

Quantitative Angaben der absoluten Fluoreszenzausbeute der einzelnen Verbindungen sind nur dann möglich, wenn der Absorptionsverlauf der untersuchten Verbindungen in der Dampfphase explizit bekannt ist, und bei Verwendung fester Anregungsenergien, die Absorptionsquerschnitte der einzelnen Derivate sich für die Wellenlänge des Anregungslichts nicht allzusehr unterscheiden.

vii) Als zwingender Schluß dieser ersten Fluoreszenzmessungen an Heterocyclen in der Dampfphase ergibt sich, weitere Experimente mit optischer Anregung mit einer schmalbandigen, auf das jeweilige Absorptionsmaximum abstimmbaren Lichtquelle, bei einer spektralen Intensität des Anregungslichts $I_0 \geq 10 \text{ mW/mm}^2$ durchzuführen. Dann ist eine bessere Statistik der Spektren zu erwarten, was einerseits die Auswertung vereinfacht und die Sicherheit der Aussagen verbessert, und somit auch einen Aufschluß zur Vibrationsstruktur der Spektren geben dürfte. Zum ändern wird es dann auch möglich sein, Untersuchungen an heterocyclischen Verbindungen mit höherem Molekulargewicht vorzunehmen, die interessante Ergebnisse im Hinblick auf Anwendungen erwarten lassen (s. Kap. VII.).

VII. Konsequenzen aus den bisherigen Experimenten.

Die Apparatur wurde für die vorliegenden ersten Experimente so einfach und direkt wie möglich konzipiert und erstellt, was auch aus Kostengründen (vergl. Kap. III.) sofort verständlich ist. Die Möglichkeiten der Zusammenarbeit mit dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie, dem Institut für Angewandte Optik, dem Institut für Angewandte Physik und dem Zentralinstitut für Biomedizinische Technik wurden ausgenutzt (Überlassung von Verbindungen und diversen Leihgeräten).

Für geplante Ergänzungen der bisherigen Meßanordnung, und für den beabsichtigten weiteren Ausbau der Experimente am Molekülstrahl auf andere Anregungsprozesse, ergeben sich aus den bislang vorgenommenen Untersuchungen folgende Gesichtspunkte:

Das Signal/Rausch Verhältnis der an heterocyclischen Verbindungen gemessenen Fluoreszenzspektren muß in zukünftigen Experimenten erhöht werden, dies läßt sich durch mehrere Möglichkeiten bewerkstelligen, und darf nicht auf Kosten der Auflösung gehen:

- i) Vergrößerung der Meßzeit zur Aufnahme eines Spektrums. Gemäß Gl. (34) läßt sich dann das Signal/Rausch Verhältnis proportional zu $\sqrt{T}$ erhöhen, diese Vergrößerung ist aber, experimentell bedingt, nicht ohne weiteres möglich.
- ii) Simultane Aufnahme der gesamten spektralen Verteilung ("Multiplex Vorteil") z.B. durch Fourierspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich ("Holographische Fourierspektroskopie").
- iii) Verwendung einer Anregungslichtquelle mit höherer spektraler Strahldichte, als sie in den bisherigen Experimenten verfügbar war.

Eine Abänderung der verwendeten Effusionsquelle ist derzeit nicht erforderlich, für den Fall, daß Stoßexperimente mit langsamen Elektronen möglich sind, wird der Einsatz eines differentiellen Pumpsystems zu überlegen sein.

Für die ursprüngliche Zielsetzung des Experiments war keine Erhöhung der Auflösung erforderlich. Solange keine höheren Zählraten in den Spektren erreichbar sind, steht eine Erhöhung der Auflösung auch nicht zur Diskussion. Ein lichtstarker Kleinmonochromator mit relativ geringem Auflösungsvermögen war daher für die ersten Untersuchungen durchaus geeignet. Die Verbesserung der Auflösung ohne Reduktion der Lichtstärke ist eine reine Kostenfrage. Dies gilt sowohl für den Betrieb des Experiments mit klassischer Spektroskopie wie bisher, als auch für die mögliche Erweiterung auf Fourier-spektroskopie (im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich!).

Die Nachweisgrenze des Detektors kann prinzipiell über den jetzigen Stand hinaus nicht wesentlich verbessert werden. Um ein besseres Signal/Rausch Verhältnis in den Spektren innerhalb der verfügbaren Meßzeit zu erreichen, ist die simultane Aufnahme der spektralen Verteilung des Meßlichts erforderlich ("Multiplex-Vorteil"), was beispielsweise durch den Einsatz eines optischen Vielkanalanalysators geschehen kann. Der optische Vielkanalanalysator ist allerdings erst dann sinnvoll zu nutzen, wenn die Nachweisempfindlichkeit des Vidikons für den nahen ultravioletten Spektralbereich in den kommerziell erhältlichen Geräten verbessert wird (vergl. auch Kap.III.6.a.).

Zum Automatisierungsgrad der Experimente ist zu bemerken: On-Line Betrieb der Fluoreszenzexperimente an der im Haus vorhandenen PDP 11 Rechananlage ist prinzipiell möglich, Überlegungen zum Einsatz eines Camac Systems wurden bereits angestellt. Beabsichtigt ist dann, dem Rechner Steuerfunktionen für die Einstellung experimenteller Parameter (z.B. Intensität des Anregungslichts, Teilchenzahldichte des Molekülstrahls,

Molekültemperatur etc.) und deren Überwachung zu übertragen, sowie sofort eine Normierung der Spektren auf einheitliche experimentelle Bedingungen durchzuführen. Von Vorteil ist der On-Line Betrieb allerdings erst, wenn die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichts simultan aufgenommen wird, und die Rechanlage einen Betrieb als optischer Vielkanalanalysator gestattet.

Bleibt man bei der bisherigen Meßmethodik der schrittweisen Aufnahme der spektralen Verteilung ("Multiscaling"), so ist es wünschenswert, eine signalabhängige variable Meßzeit einzuführen, die es gestattet, die Spektren mit einheitlicher Statistik, bei voller Auflösung in einem Optimum an Meßzeit aufzunehmen (vergl. Kap. III.6.).

Anregungslichtquellen in den bisher vorgenommenen Fluoreszenzexperimenten waren ein Argon und ein Krypton Ionenlaser mit vier Emissionslinien im nahen UV. Dies begrenzt für weitere Experimente die Zahl der Substanzen, die untersucht werden können. Will man in künftigen Experimenten andere Verbindungen untersuchen, so ist hierfür ein im nahen ultravioletten Spektralbereich abstimmbarer Laser erforderlich, der anhand der bisherigen Experimente spezifiziert werden kann. Lasersysteme der erforderlichen Spezifikation wurden in den letzten Jahren entwickelt.

Der Einsatz eines kontinuierlich abstimmbaren Lasers in diesen Experimenten ermöglicht in Ergänzung zu den bisherigen Fluoreszenzmessungen auch Absorptionsspektroskopie am Molekülstrahl und die Messung von Lumineszenzanregungsspektren.

Die optische Spektroskopie bietet noch eine weitere interessante Ausbaumöglichkeit der Experimente, in Kap. II wurde bereits

darauf hingewiesen, wenn ein gepulster Laser eingesetzt wird. Mit der vorliegenden Apparatur können dann auch Lebensdauern einzelner Niveaus, z.B. nach deren selektiver Anregung bestimmt werden ("Time Resolved Spectroscopy").

Eine Erweiterung auf Stoßexperimente mit langsamen Elektronen einer Energie E zwischen $3 \text{ eV} \leq E \leq 5 \text{ eV}$ ist sofort möglich, ein kommerzielles Gerät kann an der bestehenden Apparatur eingesetzt werden, die erforderliche Monochromasie der Elektronen wird aber von einem käuflichen Gerät nicht erfüllt, und stellt durchaus experimentelle Anforderungen.

Natürlich sind Stoßexperimente mit Elektronen prinzipiell auch bei höheren Energien möglich, was als einen Vorteil vernünftig hohe Stromstärken des Elektronenstrahls bewirkt, jedoch sind dann Ionisation und Dissoziation der untersuchten Strahlmoleküle zu berücksichtigen.

Chemolumineszenzexperimente können am Molekülstrahl entsprechend der Konzeption der Apparatur in einer Ausbaustufe prinzipiell vorgenommen werden.

Neben der ursprünglichen Zielsetzung dieser Arbeit, ist ein weiterer Ausbau des Experiments auch aufgrund der Aktualität dieser Messungen für die Untersuchung von Laserfarbstoffen zur Realisierung eines Farbstofflasers im Dampfzustand (z.B. /108 - 110/), wünschenswert. Vom beabsichtigten Ausbau des Experiments auf Stoßprozesse dürfte durchaus ein Beitrag zur Entwicklung eines elektronenstoß-gepumpten Farbstofflasers zu erwarten sein. Von Vorteil ist hier, daß eine große Zahl der untersuchten heterocyclischen Verbindungen eine hohe Photochemische Stabilität besitzt.

A N H A N G A: Einzelheiten der Molekülstrahlapparatur.

A.1.: Vakuumsystem.

Eine schematische Darstellung des Ultrahochvakuum - (UHV) - Systems sowie der Quellenanordnung wird in Abb. A/1 gegeben. Das Vakuumsystem besteht aus einer UHV Meßkammer mit Schneidenflanschen und Kupferdichtungen und ist für 400°C Technik ausgelegt¹. Sämtliche Ventile und Schiebedurchführungen an der Meßkammer besitzen Federbalgdichtungen. Das Ultrahochvakuum in der Meßkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe^{''} erzeugt. Ihr Saugvermögen am Flansch beträgt laut Hersteller 900 m³/h. Es wird durch Splitterschutz, Plattenventil und Membranbalg um ca. 30% reduziert. Bei abgeschaltetem Molekülstrahl wurde in der Meßkammer ein Enddruck $P_e = (1 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht. Während der Molekülstrahlexperimente lag der Arbeitsdruck P_a in der Meßkammer bei $P_a \lesssim 1 \cdot 10^{-6}$ Torr, die Kammerwände hatten dann eine Temperatur von 250 - 300°C.

Für den erforderlichen Ausheizprozeß der Vakuumapparatur wurden die Optik und das Nachweissystem auf Dreikantschienen jeweils von der Meßkammer wegbewegt, und sodann eine Heizmanschette über die Meßkammer gestellt. Die optische Anordnung ließ sich, nach Beendigen des Ausheizprozesses reproduzierbar einstellen.

Die Ausführung der Meßkammer für 400°C Technik ermöglicht es, die Temperatur der Kammerwand, auch während sämtlicher Molekülstrahlexperimente auf Temperaturen von ca. 250 - 300°C zu halten. Die Temperaturen des Membranbalgs, des Platten-

¹ Die Meßkammeranordnung, ein Teil der Schneiden Flansche und verschiedene Durchführungen wurden in der Laborwerkstatt des Physikalischen Instituts gefertigt, und an der Apparatur mit dem Helium Lecksucher geprüft.

^{''} Balzers und Pfeiffer, Wetzlar, Typ TVP 900.

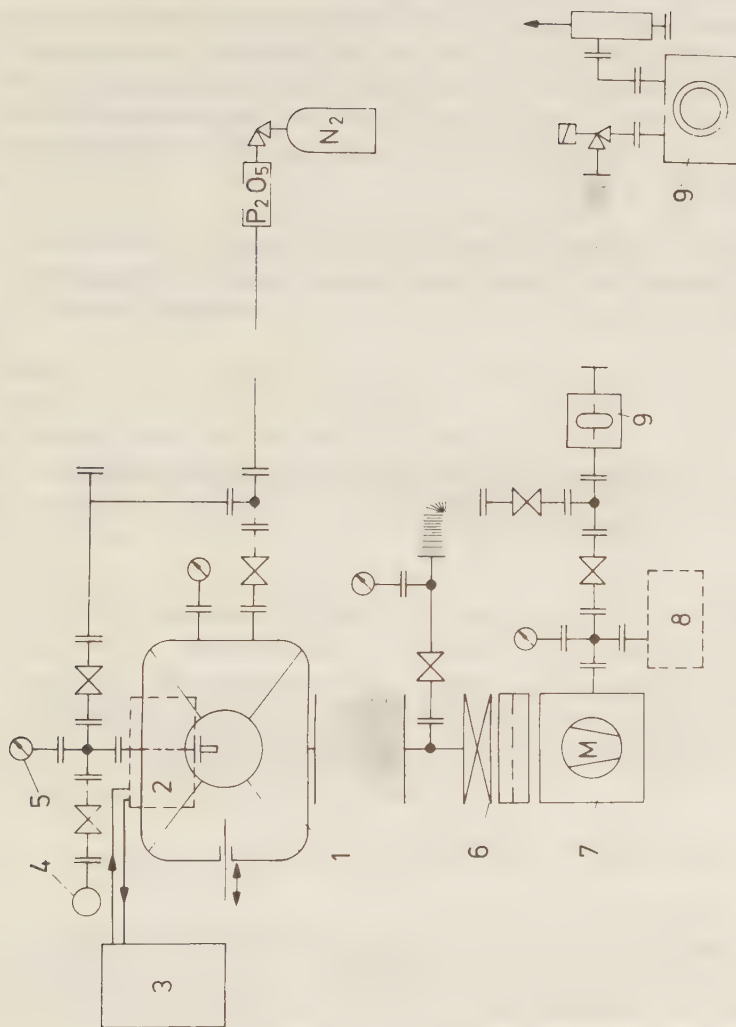


Abb. A/1.: Schematische Anordnung des Ultrahochvakuumsystems, nicht maßstabsgetreu.

- 1) Meßkammer, 2) Quellenbereich, 3) Wärmeträgerkreislauf, 4) zusätzliche Pumpe, 5) Manometer, 6) Ventil, 7) Turbomolekularpumpe, 8) He- Lecksucher, 9) Kühlfalle und Vorpumpe.

ventils und der Turbomolekularpumpe wurden während des Experiments auf die maximal zulässigen Werte eingestellt, dadurch war gewährleistet, daß der Molekülstrahl nicht innerhalb des UHV Bereichs kondensierte. Die Temperatur der Fenster der Meßkammer betrug während der Experimente ca. 400°C , dies wurde durch Hochtemperaturgebläse und Miniaturheizleiter erreicht.

Die Apparatur gestattet einen Substanzwechsel, ohne die UHV Meßkammer zu öffnen. Infolgedessen mußte die Apparatur nicht nach jedem Substanzwechsel erneut ausgeheizt werden.

A.2.: Bestimmung der Eigenschaften der Effusionsquelle und des Molekülstrahls.

Der Molekülstrahl entsteht aus einer Effusionsquelle mit einer Vielfachkapillardüse. Im folgenden werden charakteristische Eigenschaften dieser Anordnung diskutiert. Die Ausführungen schließen sich eng an Kap. III.2. an. Bezüglich der Nomenklatur wird auf Abb. III/2. verwiesen.

a) Leitwert der Vielfachkapillardüse.

Solange die Quelle als Effusionsquelle arbeitet (Effusionsbedingung Gl.(10): $\Lambda_Q > d(\text{Öffnung})$), hängt ihr Leitwert $\mathcal{L}$ nicht vom Quelldruck P_Q ab. Der Leitwert $\mathcal{L}$ der Vielfachkapillarenanordnung berechnet sich gemäß:

$$\mathcal{L}_{(N)} = 1/4 \cdot \pi \cdot (d/2)^2 \cdot N \cdot K \cdot \bar{v}_Q \quad (49)$$

Es ist d der Durchmesser einer Kapillare, N die Gesamtzahl der Kapillaren, $N \cdot (d/2)^2 \cdot \pi$ somit die offene Fläche der

Vielfachkapillaranordnung, K gemäß Gl.(19) der Clausing Faktor und $\bar{v}_Q$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in der Quelle. Die Leitwerte für den typischen Arbeitsbereich der Effusionsquelle mit einem Quellendruck $0,1 \text{ Torr} \leq P_Q \leq 0,5 \text{ Torr}$ liegen für Anthracen bei ca. $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ für die $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$ Kapillarenanordnung und , infolge des unterschiedlichen Clausingfaktors bei $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ für die Kapillarenanordnung mit $d = 25 \text{ }\mu\text{m}$. Die Leitwerte für die untersuchten Heterocyclen sind, entsprechend der niedrigeren mittleren Geschwindigkeit, die sich infolge des höheren Molekulargewichts einstellt, um ca. 20 - 30 % geringer.

Der Leitwert $\mathcal{L}$ läßt sich experimentell aus den Fluoreszenzmessungen bestimmen, wenn der Innendruck P_Q des Quellenraums eine bekannte Funktion der Zeit ist. Dies läßt sich beispielsweise realisieren, wenn die feste Substanz in der Quelle zu einem Zeitpunkt ($t=0$) zu Ende geht. Dann nimmt der Druck im Quellenvolumen V gemäß dem Leitwert $\mathcal{L}$ exponentiell ab.

$$P_Q(t) = P_Q(t=0) \cdot e^{-\mathcal{L}/V \cdot t} \quad (50)$$

Die gemessene Intensität I_{F1} des Fluoreszenzlichts ist für eine beliebige Wellenlänge λ_{F1} des Spektrums bei konstanten apparativen Parametern proportional zur Teilchenzahldichte $n(t)$ und somit auch zum Quellendruck $P_Q(t)$:

$$I_{F1}(t, \lambda_{F1}=\text{const}) \sim P_Q(t) \quad (51)$$

Aus den Messungen mit Anthracen ergab sich für eine Quellentemperatur $T_Q = 130^\circ\text{C}$ und dementsprechend den Quellendruck $P_Q(t=0) = 0,39 \text{ Torr}$ ein Leitwert $\mathcal{L} = (35 \pm 10) \text{ cm}^3/\text{s}$.

b) Mittlere Geschwindigkeit der Strahlmoleküle.

Entsteht der Molekülstrahl aus einer idealen Effusionsquelle, so bewegen sich die Strahlmoleküle mit einer Geschwindigkeitsverteilung, die der Maxwellverteilung für die Quellentemperatur T_Q entspricht. Die berechneten mittleren Geschwindigkeiten $\bar{v}$ liegen mit Anthracen für den typischen Arbeitstemperaturbereich der Quelle von $300 \text{ K} \lesssim T_Q \lesssim 450 \text{ K}$ bei $1,9 \cdot 10^4 \text{ cm/s} \leq \bar{v} \leq 2,4 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$.

Für eine "realisierbare Düse" mit endlicher Kapillarenlänge l ergibt sich grundsätzlich eine Bevorzugung der höheren Molekülgeschwindigkeiten. Die zusätzliche Düsenheizung bewirkt darüber hinaus eine Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung zur höheren Temperatur der Düse T_D . Die hieraus resultierenden höheren Molekülgeschwindigkeiten machen sich in den Fluoreszenzexperimenten nicht bemerkbar. Die Durchlaufzeit der Moleküle durch den Laserstrahl beträgt für die mittlere Geschwindigkeit ca. 5 μs .

Aus dem experimentell ermittelten Wert des Leitwerts $\mathcal{L}$ (s. A.2.a.) ergibt sich für die Quellentemperatur $T_Q = 403 \text{ K}$ eine mittlere Geschwindigkeit der Anthracenmoleküle von $\bar{v} = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ cm/s}$.

c) Fluß der Vielfachkapillaranordnung.

Der Fluß $\phi_{(N)}$ einer Vielfachkapillaranordnung ist nach Glen. (13,18,25) gegeben durch das Produkt aus Flächenstoßzahl, gesamter offener Fläche und Clausingfaktor:

$$\phi_{(N)} = 1/4 \cdot n_Q \cdot v_Q \cdot N \cdot \pi (d/2)^2 \cdot K = n_Q \mathcal{L}_{(N)} \quad (52)$$

In Abb. A/2. ist der gemäß Gl. (52) berechnete Fluß ϕ für Anthracen in Abhängigkeit von der Quelltemperatur T_Q bzw. der hierdurch bestimmten Flächenstoßzahl dargestellt. Die 10 μm und die 25 μm Düsenanordnung unterscheiden sich, da sie die gleiche offene Fläche besitzen, nur durch den Clausingfaktor.

Der experimentell bestimmte Leitwert $\mathcal{L}$ für Anthracen ergibt für die 25 μm Düse bei einer eingestellten Quelltemperatur $T_Q = 130^\circ\text{C}$ einen Fluß $\phi = (3,5 \pm 1) \cdot 10^{17}/\text{s}$. Dies ist der maximale Fluß der bei Betrieb der Quelle erreicht wird.

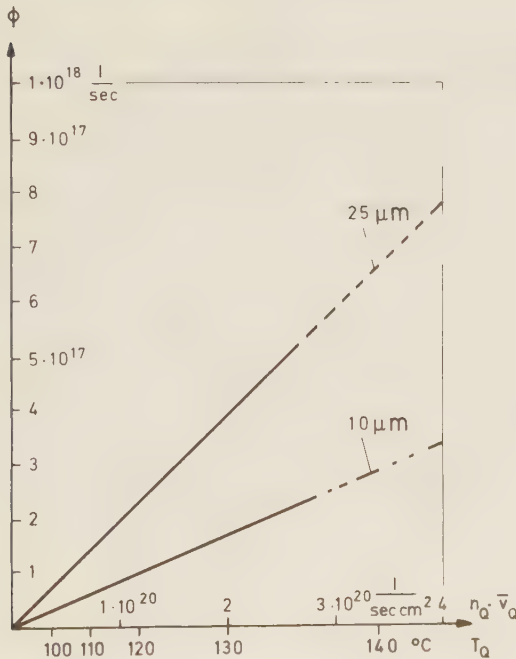


Abb. A/2.: Berechneter Fluß ϕ in Abhängigkeit von der Quelltemperatur T_Q bzw. der Flächenstoßzahl $A=1/4 \cdot n_Q \bar{v}_Q$. Parameter: Kapillarendurchmesser $d = 10 \mu\text{m}$ und $d = 25 \mu\text{m}$, diese beiden Anordnungen unterscheiden sich nur durch den Clausingfaktor. Strahlsubstanz: Anthracen.

d) Äquivalenter Strahldruck.

Der äquivalente Strahldruck errechnet sich gemäß Gl.(15). Für eine Düse mit gegebener Kapillarenzahl N , der Kapillarenlänge ℓ , dem Kapillarendurchmesser d und dem entsprechenden Clausingfaktor K ist der äquivalente Druck P_{eq} auf der Strahlachse in einer Entfernung L zur Düse proportional zum Quellendruck P_Q . Abb. A/3. zeigt die berechneten Werte des Strahldrucks P_{eq} in Abhängigkeit von der Temperatur T_Q , mit der der Quellendruck P_Q eingestellt wird, für die Kapillarendurchmesser $d = 10 \mu m$ und $d = 25 \mu m$ und die Strahlschubstanz Anthracen.

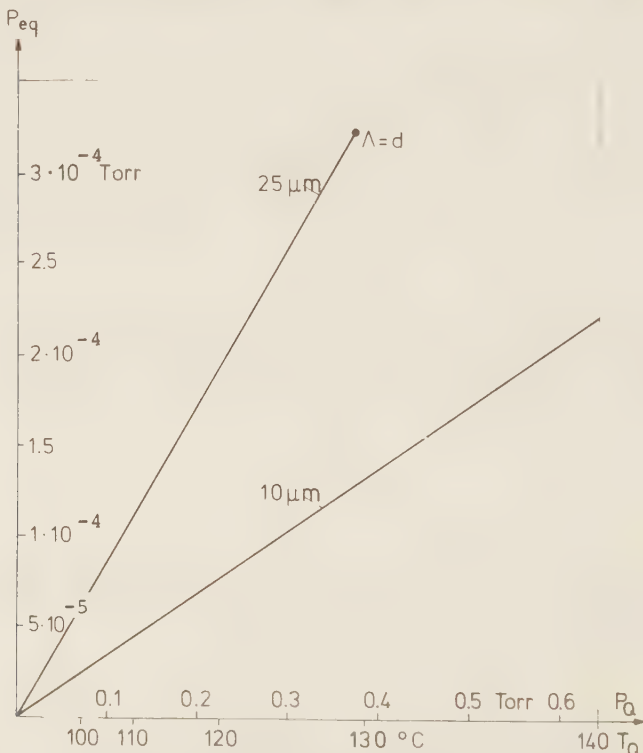


Abb. A/3.: Berechneter Strahldruck (def. s. Kap. III.2.) im zur Fluoreszenz beitragenden Volumen, in Abhängigkeit vom Quellendruck P_Q , der über die Temperatur T_Q eingestellt wird. Kapillarendurchmesser $d = 10 \mu m$ und $d = 25 \mu m$. Strahlschubstanz: Anthracen.

Diese hohen Werte lassen sich experimentell nur erreichen, wenn die Distanz L zwischen Düse und effektiven Volumen verhältnismäßig klein gewählt wird. Bei einer Quellentemperatur von ca. 130°C sinkt die mittlere freie Weglänge Λ der Moleküle in der Quelle auf die Größe des Kapillaren-durchmessers von $d = 25 \mu\text{m}$, die Effusionsbedingung Gl.(10) gilt dann nicht mehr.

e) Bemerkungen zur Strahldivergenz.

Die Bestimmung der Strahldivergenz ist im vorliegenden Experiment schwierig durchzuführen. Einen Anhaltspunkt für die Strahldivergenz konnte die Bedampfung einer Kühlfallenfläche bieten. Diese Messung wurde mit einer abgeänderten Quellenanordnung vorgenommen. Sie unterscheidet sich von der, in Kap. III.2. beschriebenen Anordnung dadurch, daß die Quelle in diesem Fall mit zwei Rohren, die gleichzeitig die Wärmeträgerflüssigkeit transportieren, im UHV aufgehängt ist und der Molekülstrahl nach einer fest vorgegebenen Laufstrecke von 10 cm an einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff festgefroren wird. Die Halbwertsbreite des Molekülstrahls am Ort der Kühlfalle, wurde aus der abgeschiedenen Substanzmenge abgeschätzt. Für niedrige Quellendrucke $P_Q < 0,1 \text{ Torr}$ ergab sich als bester Wert eine Divergenz des Strahls (für die $1/e$ Punkte!) von $2\theta = 20^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Für höhere Quellendrucke wurde immer eine größere Divergenz des Strahls festgestellt.

f) Langzeitkonstanz der Effusionsquelle.

Da die Temperatur des Quellenbereichs mit einem gut stabilisierten Wärmeträgerkreislauf¹ eingestellt wird, sind Schwankungen der Teilchenzahldichte des Molekülstrahls im effektiven

¹ Lauda Hochtemperaturthermostat

Volumen gering. Zur Überwachung der Konstanz der Teilchenzahldichte kann das an den Molekülen gestreute Licht, oder das Fluoreszenzlicht für eine beliebige feste Wellenlänge gemessen werden. Bei konstanten experimentellen Parametern dürfen sich sowohl die Intensität des Streulichts, wie auch des Fluoreszenzlichts nur durch Schwankungen der Teilchenzahldichte des Molekülstrahls ändern. Solche Messungen wurden wiederholt durchgeführt. Schwankungen der Teilchenzahldichte konnten für eine eingestellte Quelltemperatur nach dem Einlaufvorgang der Quelle innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden. Infolgedessen ist es nicht erforderlich, während der Fluoreszenzexperimente die Teilchenzahldichte ständig zu überwachen, sondern es genügt, dies nach Einlaufen des Molekülstrahls, z.B. zu Beginn jeder Messung durchzuführen (s. Kap. III.6.).

g) Zum Einfluß von Verunreinigungen.

Vor dem Einfüllen einer Meßsubstanz wurde die Quelle durch Betrieb bei einer Quelltemperatur $T_Q = 330^{\circ}\text{C}$ gereinigt. Substanzreste der vorhergehenden Messung, sowie z.B. auch Verunreinigungen mit niedrigem Dampfdruck werden hiermit beseitigt. Es wurde größter Wert auf mehrfach gereinigte Substanzen für die Molekülstrahlexperimente gelegt (s. Kap. V. und VI.). Den heterocyclischen Verbindungen können allerdings auch Photodimere beigemischt sein; diese Vermutung wurde auch durch die leicht gelbliche Färbung der Substanzen unterstützt; ihr Beitrag zur jeweils eingefüllten Substanz ist aber sicher $< 10\%$. Darüberhinaus besitzen die Photodimere gegenüber den monomeren Substanzen wesentlich niedrigere Dampfdrucke. Daher ist der Partialdruck vorhandener Photodimere zum Strahl für die in den Fluoreszenzexperimenten verwendeten Quelltemperaturen sehr gering ($< 1\%$) und macht sich in den Experimenten nicht bemerkbar.

h) Substanzverbrauch des Molekülstrahls

Ein gewisser Nachteil der Molekülstrahlexperimente, gegenüber Experimenten in Lösung, ist der Substanzverbrauch durch den Strahl. In Experimenten an gelösten Verbindungen kann die Substanz nach Abschluß der Fluoreszenzuntersuchungen zurückgewonnen werden, was i.A. durch Abpumpen des Lösungsmittels geschieht. Prinzipiell ist eine Rückgewinnung der Substanz auch in Strahlexperimenten möglich, z.B. durch Kondensieren der Substanz an einer Kühlfalle. Dies wurde in einigen Experimenten dieser Arbeit auch durchgeführt, bedingt aber großen experimentellen Aufwand. Da einige der untersuchten Substanzen nur in Analysenmengen zur Verfügung standen, wird somit die Meßzeit der Fluoreszenzexperimente am Strahl für eine bestimmte Verbindung u.U. durch die verfügbare Substanzmenge begrenzt. Aus dem Leitwert der Düsenanordnung läßt sich der Substanzverbrauch und die mögliche Gesamtmeßdauer der Fluoreszenzmessungen für eine vorgegebene Quellentemperatur T_Q angeben. Für 0.5 g eines Benzo(b)thiophenderivats ergaben sich mögliche Gesamtmeßdauern eines Fluoreszenzexperiments von ca. 4 h. Dieser Wert ist mit dem oben ermittelten Wert für den Fluß $\phi = 3,5 \pm 1 \cdot 10^{17}$ Moleküle/s verträglich.

A N H A N G B: Überwachung der Emission der Anregungs-
lichtquelle.

Die Überwachung der Emission der Anregungslichtquelle wird üblicherweise mit einem teildurchlässigen Spiegel und einer Photodiode direkt am Laserkopf vorgenommen. Die Photodiode liefert dann das Regelsignal für den lichtstabilisierten Betrieb. Im vorliegenden Experiment wird die Laseremission überwacht, um die gemessenen Fluoreszenzspektren auf einen einheitlichen Zeitmittelwert der Intensität des Anregungslichts zu normieren. In diesem Fall läßt sich die Emission auch auf der "Absorptionsseite" überwachen, solange Verluste des durchgehenden Laserlichts durch Absorption und Streuung in der Meßkammer in dieser Messung nicht stören.

Der Laserstrahl wird mit einem Teleskop aufgeweitet und mit einer Filterkombination aus Neutralfilter (Dichte 2) und Breitband UV Filter (Schott UG2, 1 mm Dicke) abgeschwächt, um im Bereich linearer Empfindlichkeit der verwendeten Photodiode (PIN10 UV') zu arbeiten. Das Photodiodensignal wird mit einem phasenempfindlichen Gleichrichter gemessen und auf einem Streifenschreiber bzw. auch Fernschreiber ausgegeben.

Es ließ sich so einrichten, daß die Meßanordnung für die beiden UV Emissionslinien des Argon-Ionenlasers die gleiche Empfindlichkeit besitzt. Die höhere Empfindlichkeit der Photodiode für die 364 nm Linie wird durch den etwas geringeren Transmissionswert des UG2 Filters für diese Wellenlänge ausgeglichen.

Die Abschätzung der Empfindlichkeit des Leistungsmeßsystems ergab eine maximale Leistung von (20 ± 5) mW für beide UV-Linien des Argon Ionenlasers . Dies ist verträglich mit den Herstellerangaben. Bei Verwendung eines Beleuchtungsmonochromators, ergab sich für jede der beiden Linien der Wellenlängen $\lambda = 351$ nm und $\lambda = 364$ nm die Leistung von (3 ± 2) mW.

' United Detector Technology, Santa Monica, Cal., USA.

A N H A N G C: Technische Einzelheiten des optischen Systems.

C.1.: Bemerkungen zur Justierung.

Das Zentrum des effektiven Fluoreszenzvolumens ist apparativ festgelegt durch den Schnittpunkt der optischen Achse des Nachweissystems mit der Flächennormalen durch die Düsenmitte. Trägt man dafür Sorge, daß der Kugelmittelpunkt des sphärischen Spiegels auf der optischen Achse des Nachweissystems liegt, gewisse Justiermöglichkeiten besitzt man hierfür beim Zusammenbau der Vakuumkammer, so vereinfacht sich die Justierung des Nachweissystems auf eine lineare Bewegung des sphärischen Spiegels entlang der optischen Achse. Da sich der Spiegel innerhalb des Vakuumsystems befindet, geschieht dies mit einem UHV Linearmanipulator mit geeigneter Halterung des Spiegels. Der Laserstrahl wird so justiert, daß er das Zentrum des effektiven Volumens senkrecht zu den beiden apparativ gegebenen Achsen durchsetzt, dann sind ideale Bedingungen erreicht, da der Laserstrahl in diesem Fall auch senkrecht zu den Fenstern der Meßkammer steht, und das geringste Streulicht gemessen wird. Brewster Winkel des Eintrittsfensters der Meßkammer erwies sich als nicht vorteilhaft, da er höheres Streulicht verursachte.

Der erforderliche Ausheizprozeß der Vakuumapparatur auf Temperaturen von 400°C , macht es notwendig, das Nachweissystem, d.h. das optische System, den Monochromator und den Photomultiplier vor dem Ausheizprozeß von der Meßkammer zu trennen und anschließend wieder reproduzierbar einzustellen. Dem wurde Rechnung getragen, durch Verwendung von optischen Bänken mit Zeiß Dreikantschienen für Monochromator und Photomultiplier. Das optische System ist am Tubus des Eingangsspalts des Monochromators mittels einer mikrooptischen Bank' justiert, die Manschette des Lichtleiters wird mit einer Passung am Vakuumsystem geführt.

' Spindler & Hoyer, Göttingen und Eigenbauanordnung.

C.2. Fokussierung des Lasers.

Durch Fokussieren des Lasers läßt sich die Bestrahlungsstärke des Molekülstrahls erhöhen. Verwendet man eine Linse mit $f = 150 \text{ mm}$, die außerhalb der Meßkammer angebracht ist, so ist der Radius w_0 des Gaußbereichs

$$w_0 = 2 \lambda \cdot f (\pi \cdot D)^{-1} \quad (53)$$

Für die Wellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ und den Durchmesser D des Laserstrahls an den $1/e^2$ Punkten $D = 1 \text{ mm}$ ergibt sich

$$w_0 = 30 \mu\text{m} \quad (54)$$

Dieser Radius führt zu einem effektiven Volumen $V_{\text{eff}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$, das eine entsprechend reduzierte Teilchenzahl N enthält und infolgedessen keine Verbesserung des SRV der vorgenommenen Fluoreszenzmessungen ermöglicht.

Interessant war in diesem Zusammenhang natürlich auch die Überlegung, ob es gelingt Sättigung zu erreichen. Die Sättigungsbestrahlungsstärke $I_{\text{sätt}}$ für Moleküle mit einem Zwei-Niveau-System mit dem Absorptionsquerschnitt $\sigma_{(1 \rightarrow 2)}^{\text{abs}}$ und der Gesamtlebensdauer des angeregten Niveaus τ_2 beträgt

$$I_{\text{sätt}} = (\sigma_{(1 \rightarrow 2)}^{\text{abs}} \cdot \tau_2)^{-1} \quad (55)$$

Für Anthracen ergibt sich mit $\sigma_{\text{abs}}^{\text{abs}} \approx 10 \text{ Mbarn}$ und $\tau_2 \approx 5 \text{ ns}$ $I_{\text{sätt}} \approx 10^{24} \text{ Photonen/s} \cdot \text{cm}^2$. Diese Bestrahlungsstärke wird nicht erreicht.

C.3. Abbildungsfehler des optischen Systems.

Die Abbildungsfehler des verwendeten optischen Systems zur Abbildung des Fluoreszenzlicht emittierenden Volumenstrahlers auf den Eingangsspalt des Monochromators (vergl. Kap. III.5a) bewirken zweierlei:

- i) Sie reduzieren die absolute Transmission des optischen Systems gegenüber den idealen Werten.
- ii) Sie ändern aber auch zusätzlich die relative spektrale Transmission der optischen Anordnung.

Die Veränderung der absoluten Transmission des optischen Systems reduziert die absolute Empfindlichkeit des Nachweissystems. Dies ergibt einen Anteil des konstanten Faktors C' für den Absolutanschluß des gemessenen Fluoreszenzlichts.

Änderungen der relativen spektralen Transmission des optischen Systems infolge von Aberrationen gehen in die relative spektrale Normierungsfunktion $C_1(\lambda)$ ein (vergl. Kap.IV.5.a.). Wird bei der Erstellung der Normierungsfunktion $C_1(\lambda)$ die optische Anordnung der Fluoreszenzexperimente verwendet, dies geschah bei der Erstellung der Normierungsdatensätze (in / 91 /), so wird der Farbfehler des optischen Systems bei der Erstellung der Normierungsdaten mit aufgenommen, und bei der Normierung der Spektren bezüglich der relativen spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems, d.h. bezüglich des spektralen Transmissionsverlaufs des Analysiermonochromators und der relativen Empfindlichkeit der Photokathode des Detektors dann mit berücksichtigt.

C.4. Herstellerdaten des verwendeten Nachweissystems.

Im folgenden wird eine Aufstellung von Herstellerdaten einiger Komponenten des eingesetzten Nachweissystems gegeben: Durchlässigkeit der Lichtleitfasern des Lichtleitstabs, bzw. des Querschnittswandlers, relativer Transmissionsverlauf der Gitter des Analysiermonochromators, spektrale Empfindlichkeit der Kathode des Photomultipliers.

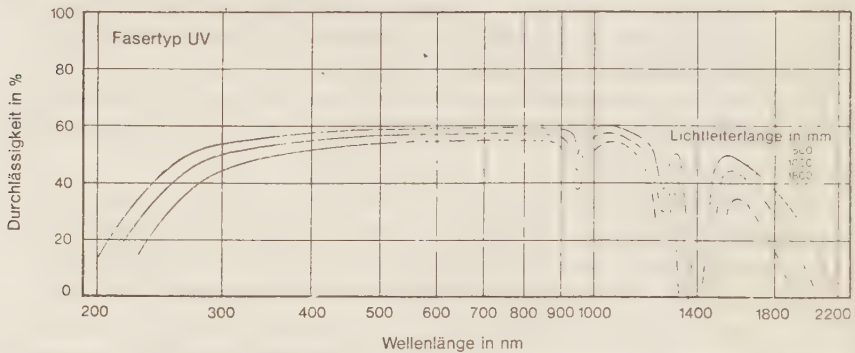


Abb. C/1.: Spektrale Durchlässigkeit von Lichtleitfasern, Fasertyp UV (aus Datenblatt der Firma Schott, Mainz).

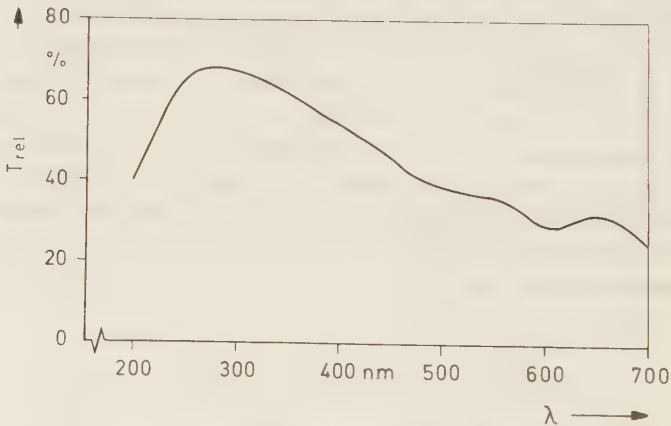


Abb. C/2.: Relativer spektraler Transmissionsverlauf T_{rel} des Gitters (1180 Linien/mm) mit der Blazingwellenlänge 300 nm. (nach Herstellerangaben der Firma Jarrel Ash, freundlicherweise überlassen von der Firma Zeh, Duisburg).

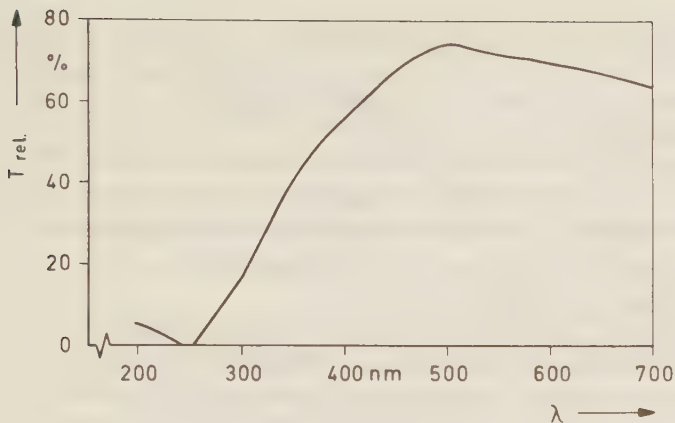


Abb. C/3.: Relativer spektraler Transmissionsverlauf T_{rel} des Gitters (1180 Linien/mm) mit der Blazingwellenlänge 500 nm. (nach Herstellerangaben der Firma Jarrel Ash, freundlicherweise überlassen von der Firma Zeh, Duisburg).

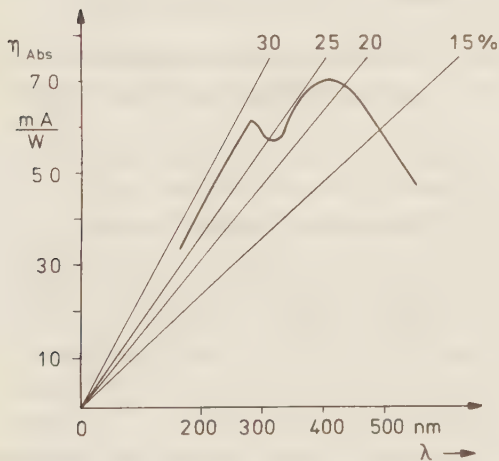


Abb. C/4.: Spektrale Empfindlichkeit der Photokathode $\eta_{abs}^{(kath)}$ der Photokathode des EMI 9558QB (S 20 Q) in absoluten Einheiten (nach Herstellerdatenblatt).

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S .

- 1) P. Einmahl, N. Fiebiger, A. Meyer, W. Mohr,
Verhandl. DPG (VI) 9, 452 (1974)
Messung der Lumineszenz organischer Molekülstrahlen
- 2) W. Mohr, Verhandl. DPG (VI) 10, 107 (1975)
Laserangeregte Fluoreszenz organischer Molekülstrahlen
- 3) P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence,
Interscience, New York, 1949
- 4) Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen,
Verlag Vandenhoeck und Rupprecht, Göttingen 1951
- 5) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III,
Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic
Molecules, D. Van Nostrand-Co., New York, 1966
- 6) B. I. Stepanov and V. Gribkovskii, Theory of Luminescence,
Iliff Books Ltd., London, 1968
- 7) R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence
and Phosphorescence, Wiley, New York, 1969
- 8) J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules,
Wiley Interscience, London, 1970
- 9) J. B. Birks, Ed., Organic Molecular Photophysics,
Wiley, New York, 1973
- 10) W. Först, Ed., II. Intern. Farbensymposium Elmau 1964,
Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie,
Weinheim 1966
- 11) G. Szigeti, Ed., Proc. Intern. Conf. Luminescence,
Budapest 1966, Akademiai Kiado, Budapest 1968
- 12) Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule,
Proc. of the 13th Conf. on Chemistry Brüssel 1965,
Interscience Publishers, London, New York, Sidney, 1967
- 13) E. D. Bergmann, B. Pullman, Eds, Quantum Aspects of
Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry,
Proc. Intern. Symp., Jerusalem 1969, Israel Academy
of Science and Humanities 1970
- 14) E. D. Bergmann, B. Pullman, Eds., Aromaticity, Pseudo-
Aromaticity, Antiaromaticity, Proc. Intern. Symp. Jeru-
salem 1970, Israel Academy of Sciences and Humanities 1971
- 15) S. Haroche, J.C. Peybay-Perula, T.W. Hänsch and S.E. Harris
Eds., Laser Spectroscopy, Proc. Second Intern. Conf.,
Megève 1975, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York, 1975

- 16) J.M. Blondeau, M. Stockburger,
Chem. Phys. Letters 10, 193 (1971)
- 17) J.M. Blondeau, M. Stockburger,
Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 75, 450 (1971)
- 18) P. Wannier, P.M. Rentzepis, J. Jortner,
Chem. Phys. Letters 10, 193 (1971)
- 19) A. Nitzan, J. Jortner, J. Chem. Phys. 57, 2870 (1972)
- 20) A. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1687 (1972)
- 21) B. Neporent, Izv. Akad. Nauk. Ser. Fiz. 15, 533 (1951)
- 22) G.W. Robinson, J. Chem. Phys. 47, 1967 (1967)
- 23) C. A. Pinkham and S. C. Wait, J. Mol. Spectr. 27, 326 (1968)
- 24) R. Rösler, Dissertation, Erlangen, 1959
- 25) H. Stork, Dissertation, Erlangen, 1960
- 26) E. Hieke, Dissertation, Erlangen 1961
- 27) P. Nickel, Dissertation, Erlangen, 1961
- 28) R. Biebl, Dissertation, Erlangen, 1962
- 29) O. Dann und P. Nickel, Lieb. Ann. Chem. 667, 101 (1963)
- 30) K. Steiner, Dissertation, Erlangen, 1965
- 31) H. Hahn, Dissertation, Erlangen, 1965
- 32) H.-H. Misserre, Dissertation, Erlangen, 1966
- 33) M. Miketta, Dissertation, Erlangen, 1969
- 34) E. Lippert et. al., Z. anal. Chem. 170, 1 (1959)
- 35) G. Volz, Private Mitteilung 1972, der erste Nachweis
der Photodimerisation des 2-(4'-Chlorphenyl)-benzo[d]
thiophen-1,1-dioxids erfolgte durch Beobachtung von G.Volz.
- 36) I.B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of
Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1965
- 37) I.B. Berlman, Org. Scint. Liquid. Scint. Counting,
Proc. Intern. Conf. 1970 (Eds. D.L. Harrocks and
C.T. Peng), Academic Press, New York 1970
- 38) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,
Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik,
Springer Verlag, Berlin 1967

- 39) L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
- 40) S.C. Formosinho, G. Porter, M.A. West, Chem. Phys. Lett. 6, 7 (1970)
- 41) W. Ashpole, S.J. Formosinho, G. Porter, Proc. Roy. Soc. London A. 323, 11 (1971)
- 42) L. Dunoyer, C. R. Acad. Sci., Paris 157, 1068 (1913)
- 43) Ch. Ottinger, Z.N. Zare, Chem. Phys. Lett. 5, 243 (1970)
- 44) A. Schultz, H.W. Cruse, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 57, 1354 (1972)
- 45) J.B. Birks, J. Lum. 9, 311 (1974)
- 46) V.V. Danilov et al., Opt. Spectrosc. 37, 678 (1974)
- 47) W.R. Ware, P.T. Cunningham, J. Chem. Phys. 43, 3826 (1965)
- 48) J.E. Haebig, J. Mol. Spectr. 25, 117 (1967)
- 49) J.E. Haebig, J. Phys. Chem. 71, 4203 (1967)
- 50) L.M. Logan, J.P. Byrne, I.G. Ross, Luminescence and Absorption Spectra of Aromatic Compounds in the Vapour Phase, Proc. Intern. Conf. on Luminescence, p.194 Akademiai Kiado, Budapest 1968
- 51) A.T. Young, Appl. Opt. 8, 2431 (1969)
- 52) A.T. Young, R.E. Schild, Appl. Opt. 10, 1668 (1971)
- 53) R.S. Lakes, K.S. Poultney, *ibid.* 797 (1971)
- 54) Handbook of Chemistry and Physics, R.C. Weast, 45th Ed., The Chemical Rubber Co.
- 55) G. Volz, Private Mitteilung, 1972
- 56) N.F. Ramsay, Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford 1956
- 57) K.F. Smith, Molecular Beams, J. Wiley and Sons, London, New York 1956
- 58) J.B. Anderson, R.P. Endres, J.B. Fenn, Ad. At. Mol. Phys. 1, 345 (1965)
- 59) S. Dushman, J.M. Lafferty, Eds., Scientific Foundations of Vacuum Technique, 3rd Ed., Wiley and Sons, New York 1965

- 60) D.R. Olander, R.H. Jones, *Entropy* 30, 42 (1969)
- 61) Princeton Applied Research Corporation, Princeton, N.J., USA
- 62) D.S. Evans, *Rev. Sci. Inst.* 36, 375 (1965)
- 63) J.E. Mack, F. Parcese and S. Bowler, *Appl. Opt.* 15, 861 (1976)
- 64) R. Foord et al., *Appl. Opt.* 8, 2431 (1969)
- 65) J. Rolfe, S.E. Moore, *Appl. Opt.* 9, 63 (1970)
- 66) M. Gadsen, *Appl. Opt.* 4, 1446 (1965)
- 67) C.J. Oliver, E.R. Pike,
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) Series 2, Vol. 1, 1459 (1968)
- 68) F. Robben, *Appl. Opt.* 10, 776 (1971)
- 69) S.V. Pepper, *Appl. Opt.* 8, 1747 (1969)
- 70) W. Robinson et al., *Appl. Opt.* 10, 2560 (1971)
- 71) M. Jonas, Y. Alon, *ibid* 2437 (1971)
- 72) J.R. Rodman, H.J. Smith, *Appl. Opt.* 2, 181 (1963)
- 73) A.T. Young, *ibid*, 51 (1963)
- 74) W. Knight et al., *Appl. Opt.* 7, 115 (1968)
- 75) F.T. Arrecci, E. Gatti, A. Sona,
Rev. Sci. Inst. 37, 942 (1966)
- 76) G.A. Morton, *Appl. Opt.* 7, 1 (1968)
- 77) E.R. Pike, *Appl. Opt.* 8, 1975 (1969)
- 78) Y.H. Pao et al., *J. Opt. Soc. Am* 56, 1133 (1966)
- 79) Y.H. Pao, J.E. Griffiths, *J. Chem. Phys*, 46, 1671 (1966)
- 80) J. Cleary, *J. Opt. Soc. Am* 57, 841 (1967)
- 81) R.R. Alfano, N. Ockman, *J. Opt. Soc. Am* 58, 90 (1968)
- 82) J.K. Nakamura, S.E. Schwarz, *Appl. Opt.* 7, 1073 (1968)
- 83) R.G. Tull, *ibid*, 2023 (1968)
- 84) R. Jones et al., *Appl. Opt.* 10, 1673 (1970)
- 85) A.T. Young, *Rev. Sci. Inst.* 37, 1472 (1966)

- 86) H.D. Pruett, Appl. Opt. 11, 2529 (1972)
- 87) C.E. Hathaway, L.A. Rahn, Rev. Sci. Inst. 43, 294 (1972)
- 88) J.H. Chapman et al., Appl. Spectroscopy 17, 171 (1963)
J.H. Chapman et al., Z. analyt. Chem. 197, 431 (1963)
- 89) G.R. Harrison, Tables of Wavelengths and Intensities of the Principal Atomic Spectrum Lines in the Range 10,000 - 2000 Å. The M.I.T. Press, Cambridge, Mass. and London 1969
- 90) R.H. Wood, Physical Optics, Macmillan New York 1934
- 91) P. Einmahl, Diplomarbeit, Erlangen 1974
- 92) A. Meyer, Diplomarbeit, Erlangen 1974
- 93) H.C. Van de Hulst, Light Scattering by small Particles, J. Wiley & Sons, New York, Chapman & Hall Ltd, London 1957
- 94) I.L. Fabelinskii, Molecular Scattering of Light, Plenum Press, New York 1968
- 95) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin, 1970
- 96) P.S. Bhardwaja et al., Appl. Opt. 12, 135 (1973)
- 97) P. Elzer, Diplomarbeit, Erlangen 1968
- 98) M. Trautner, Diplomarbeit, Erlangen, z.Z. in Fertigstellung
- 99) C.S. Parmenter, M.W. Schuyler, J. Chem. Phys. 52, 5366 (1970)
- 100) C.S. Parmenter, M.W. Schuyler, J. Chim. Phys. 67, 92 (1970)
- 101) P. Pringsheim, Ann. Acad. Warsaw 5, 29 (1938)
- 102) K.H. Härtdl, A. Scharmann, Z. Naturforsch. 12a, 715 (1957)
- 103) J.P. Byrne, I.G. Ross, Can. J. Chem. 43, 3253 (1965)
- 104) V.P. Klochkov, T.S. Smirnova, Opt. Spectr. 22, 464 (1967)
V.P. Klochkov, Opt. Spectr. 24, 19 (1968)

- 105) S.O. Mirumyants et al., Opt. Spectr.
34, 569 (1973)
36, 52 (1974)
38, 25 (1975)
41, 395 (1976)
- 106) O. M. Vinetskaya et al., Kim. Geterotsikl. Soc.
4, 180 (1968)
- 107) P. Nickel, Priv. Mitteilung, 1974
- 108) B. Steyer, F.P. Schäfer, Opt. Commun. 10, 219 (1974)
- 109) P.W. Smith et al., Appl. Phys. Letters 25, 144 (1974)
- 110) G. Marowsky, Appl. Phys. 9, 143 (1976)

LEBENS LAUF .

Werner Mohr

geb. am 31. März 1943

in Helmbrechts / Ofr

Eltern: B.B. Direktor Max Mohr
und seine Ehefrau Lotte, geb. Schobert

Familienstand: verheiratet mit Studienrätin Gisela Mohr,
geb. Berger seit 8. 8. 1969,
vier Kinder

Schulen: 1949 - 1953 Volksschulen
in Helmbrechts/Ofr und Feucht/Mfr
1953 - 1963 Oberrealschule
Neumarkt/Opf und Gymnasium
Nürtingen/Württ.

Studium: 1963 - 1970 Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Prüfungen: Juli 1966 Diplom Vorprüfung für Physiker
Juli 1970 Diplom Hauptprüfung für Physiker

Stellungen: 01.11.1969 - 28.2.1970 stud. Hilfskraft
01.10.1970 - 31.10.1974 wiss. Hilfskraft
ab 01.11.1974 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten

Herrn Prof. Dr. N. Fiebiger danke ich für die Überlassung dieser interessanten und experimentell außerordentlich vielseitigen Arbeit, für die Diskussionsbeiträge zur Durchführung der Arbeit, die sachliche Unterstützung und die Bereitstellung von Mitteln zur Teilnahme an Kongressen und internationalen Fachausstellungen.

Frau Dr. G. Volz vom Lehrstuhl für Angewandte Chemie und Herrn Prof. Dr. P. Nickel gilt mein Dank für die Überlassung von Thiophenverbindungen für diese Untersuchungen.

Meinen beiden ehemaligen Mitarbeitern Herrn Dipl. Phys. P. Einmahl und Herrn Dipl. Phys. St.R.z.A. A. Meyer sei auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung beim Aufbau des Spektrometerarms gedankt.

Für die Diskussionen über Lumineszenzspektroskopie danke ich den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik, besonders den Herren Priv. Doz. Dr. R. Helbig und Dr. habil. D. Zwingel.

Für die Diskussionen zum weiteren Ausbau des Experiments auf Streuexperimente danke ich den Herren Dr. W. Köhler und Dr. J. Halbritter vom Lehrstuhl für Theoretische Physik.

Herrn Prof. Dr. M. Schalldach, seinem Mitarbeiter Herrn Dr. H. Albrecht, und Herrn Prof. Dr. A. Lohmann bin ich für die Überlassung des Krypton Ionenlasers und des Argon Ionenlasers für die Experimente dieser Arbeit zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Es darf an dieser Stelle auch der Hinweis nicht fehlen, daß der Verfasser, neben der Tätigkeit als Leiter einer Arbeitsgruppe und der hiermit verbundenen Ausbildung zweier Diplomanden, im Verlauf dieser Arbeit überdurchschnittlich rege an Praktika und Lehrverpflichtungen beteiligt war.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197